

Eine grüne Route der selektiven Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen

Über ein innovatives Katalysatorsystem für die selektive Hydrierung von Benzol



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Frederick Schwab

aus Friedberg

Referent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. G. H. Vogel
Tag der Einreichung:	27. Mai 2014
Tag der mündlichen Prüfung:	14. Juli 2014

Darmstadt 2014



Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt:

Publikationen

F. Schwab, M. Lucas, P. Claus:

Ruthenium-katalysierte Selektivhydrierung von Benzol zu Cyclohexen in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit.

Angewandte Chemie **2011**, 123, 10637-10640.

Online 16. September 2011, DOI: 10.1002/ange,201104959

F. Schwab, M. Lucas, P. Claus:

Ruthenium-Catalyzed Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene in the Presence of an Ionic Liquid.

Angewandte Chemie, International Edition **2011**, 50, 10453-10456.

Online 16. September 2011, DOI: 10.1002/anie,201104959

F. Schwab, M. Lucas, P. Claus:

Simple selective hydrogenation of benzene to cyclohexene in presence of sodium dicyanamide.

Green Chemistry **2013**, 15, 646-649.

Online 9. Januar 2013, DOI: 10.1039/C3GC36615D

Patent

P. Claus, M. Lucas, F. Schwab:

Selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen an Metall/Träger-Katalysatoren in Anwesenheit ionischer Flüssigkeiten.

DE 102010045840, **2012**.

Vorträge

F. Schwab, J. Löber, M. Lucas, P. Claus:

Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene with Ionic Liquids as Reaction Modifier.

22nd North American Catalysis Society Meeting, Detroit/USA, 5.-10. Juni 2011.

F. Schwab, M. Lucas, P. Claus:

Selektivhydrierung von Benzol zu Cyclohexen in Gegenwart von Dicyanamid-basierten Ionischen Flüssigkeiten.

45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 14.-16. März 2012.

F. Schwab, M. Lucas, P. Claus:

Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene with Dicyanamide based Ionic Liquids.

Achema 2012, Frankfurt, 18.-22. Juni 2012.

F. Schwab, M. Lucas, P. Claus:

A Green Route for the Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene.

62nd Canadian Chemical Engineering Conference, Vancouver/Kanada, 14.-17. Oktober 2012.

Posterpräsentationen

F. Schwab, J. Löber, M. Lucas, P. Claus:

Heterogen katalysierte Selektivhydrierung von Benzol in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit.

44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 16.-18. März 2011.

F. Schwab, T. Dörr, M. Lucas, P. Claus:

Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene with Dicyanamide based Ionic Liquids.

EuropaCat X, Glasgow/Schottland, 28. August-1. September 2011.

F. Schwab, M. Lucas, P. Claus:

Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene with Dicyanamide based Ionic Liquids.

15th International Congress on Catalysis, München, 1.-6. Juli 2012.

F. Schwab, H. Spod, D. Türks, M. Lucas, P. Claus:

Selektivhydrierung von Benzol zu Cyclohexen an La_2O_3 -ZnO-geträgerten Rutheniumkatalysatoren.

46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 13.-15. März 2013.

H. Spod, F. Schwab, P. Claus:

Kinetische Untersuchungen der heterogen katalysierten Selektivhydrierung von Benzol zu Cyclohexen in Gegenwart von NaDCA.

46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 13.-15. März 2013.

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus in der Zeit vom 1. August 2009 bis 31. Juli 2013 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Danksagung

Peter Claus möchte ich für die Möglichkeit danken, promovieren zu können und dafür, dass er immer interessiert an meiner Forschung mitgearbeitet hat, durch seinen Rat und sein unglaubliches Wissen. Außerdem für die gute Zusammenstellung des Arbeitskreises, die eine sehr angenehme Atmosphäre geschaffen hat, in der man sehr gut arbeiten und Zeit verbringen konnte.

Ich bedanke mich bei allen aus unserem Arbeitskreis für viele konstruktive Gespräche, aber noch viel mehr lustige, die immer wieder für viel Erheiterung sorgten. Hier bin ich ganz besonders Martin Lucas zu Dank verpflichtet, der durch seine unnachahmliche Art mir immer wieder den Tag verschönerte.

Ich danke allen Mitgliedern des “AK Schwabs“ für ihre Mitarbeit: Jens Löber, Timo Dörr, Lorenz Rösler, Matthias König, Christina Mokou, Peter Ohlemüller, Hakan Atac, Hendrik Spod und Daniel Türks. Ihr habt großen Anteil an dieser Arbeit.

Für die Charakterisierung der Katalysatoren möchte ich mich bei Dr. Kathrin Hofmann (XRD), Anja Simmula (ICP-OES), Dr. Axel Pachulski (CO-Chemisorption und Dichte-Messung) und Dr. Jörg Radnik (XPS) bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei all meinen Freunden für die Jahre bedanken, die ich euch schon kenne. Ohne euch wäre ich bestimmt nicht der, der ich jetzt bin. Danke für alles und ich hoffe, ihr bleibt mir noch lange erhalten. Speziell für diese Arbeit möchte ich Sven und Oli danken.

Meiner Familie gebührt ganz besonderer Dank, da ihr mir noch viel mehr Rückhalt gegeben und immer an mich geglaubt habt. Danke für 30 Jahre Unterstützung, Ansporn und Hilfe in allen Lebenslagen. Nur durch euch bin ich so weit gekommen.

Mira, danke, dass du bei mir bist. Ich weiß nicht, was ich ohne dich machen würde. Ich liebe dich.



„Damit das Mögliche entsteht, muss immer wieder das Unmögliche versucht werden.“

Hermann Hesse
(1877-1962)

Inhaltsverzeichnis

1..... Einleitung	1
2..... Stand der Wissenschaft und Technik	3
2.1. Die Grundchemikalie Benzol	3
2.1.1. Herstellung von Benzol	3
2.1.2. Verwendung von Benzol	4
2.2. Die selektive Hydrierung von Benzol	6
2.2.1. Reaktionsnetzwerk der selektiven Hydrierung von Benzol	7
2.2.2. Katalysatorsysteme der selektiven Hydrierung von Benzol	7
2.3. Zusammenfassung der in der Literatur beschriebenen Katalysatorsysteme	25
2.4. Kinetische Untersuchung der Hydrierung von Benzol	29
2.4.1. Beschreibung der Makrokinetik	29
2.4.2. Untersuchung auf Film- und Porendiffusionslimitierung	31
2.4.3. Beschreibung der Mikrokinetik	34
2.5. Ionische Flüssigkeiten	37
2.5.1. Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten	37
2.5.2. Verwendung von ionischen Flüssigkeiten in der heterogenen Katalyse	38
3..... Aufgabenstellung	42
4..... Experimenteller Teil	44
4.1. Chemikalien und Gase	44
4.2. Präparation der Katalysatoren	44
4.2.1. <i>Incipient-wetness</i> -Imprägnierung	44
4.2.2. Präparation nach Mitsui und Fukuoka	45
4.2.3. Präparation nach Hu und Cheng	45
4.2.4. Präparation nach Sun et al.	46
4.3. Charakterisierung der Katalysatoren	46
4.4. Hydrierung von Benzol in einem Batchreaktor	48
4.4.1. Versuchsaufbau	48
4.4.2. Versuchsdurchführung	49
4.4.3. Analytik	50

5..... Ergebnisse und Diskussion	52
5.1. Das Katalysatorsystem Ru/Al ₂ O ₃	52
5.1.1. Ionische Flüssigkeiten als Additiv	52
5.1.2. Optimierung der Reaktionsbedingungen	54
5.1.3. Charakterisierung der Katalysatoren	57
5.1.4. Das Katalysatorsystem Ru/Al ₂ O ₃ ohne Additiv	60
5.2. Das Katalysatorsystem Ru/La ₂ O ₃	64
5.2.1. Optimierung des Additivs	64
5.2.2. Optimierung der Reaktionsbedingungen	66
5.2.3. Hydrierung von Cyclohexen	72
5.2.4. Charakterisierung des Katalysatorsystems Ru/La ₂ O ₃	74
5.2.5. Recyclingversuche	76
5.2.6. Untersuchung der Kinetik	79
5.2.7. Kinetische Modellierung mittels PRESTO-KINETICS®	88
5.3. Das Katalysatorsystem 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	90
5.3.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen	91
5.3.2. Charakterisierung des Katalysatorsystems 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	95
5.4. Vergleich der Katalysatorsysteme	96
 6..... Zusammenfassung	 98
 7..... Literaturverzeichnis	 102
 8..... Anhang	 105
Abkürzungsverzeichnis	155
Abbildungsverzeichnis	158
Tabellenverzeichnis	159

1 Einleitung

Aufgrund der fortschreitenden Verknappung der fossilen Rohstoffe für Energie und der chemischen Produktion sowie des steigenden Ressourcenkonsums einer wachsenden Weltbevölkerung kommt der Entwicklung neuer ressourcenschonender Prozesse, beziehungsweise der Weiterentwicklung und Effizienzsteigerung bestehender Prozesse, eine wichtige Schlüsselrolle für die zukünftige Versorgung mit chemischen Produkten und den daraus entstehenden Gütern zu.

Da in der chemischen Industrie etwa 80 % der Produktionsprozesse nur katalysiert ablaufen und hierfür fast ausschließlich heterogene Katalysatoren verwendet werden, besteht bei diesen ein großes Potential zur Verbesserung der bestehenden Katalysatorsysteme und somit des gesamten Prozesses. Die chemische Industrie muss sich einer Welt ohne fossile Rohstoffe anpassen. Nicht zuletzt aus ökonomischen Gründen sind neue Wege nötig, da mit dieser neuen Knappheit steigende Rohstoffkosten einhergehen. Hieraus resultiert eine Änderung der Ausrichtung der Erforschung neuer Prozesse in Richtung der grünen Chemie. Die grüne Chemie hat sich zur Aufgabe gemacht, neue Prozesse zu entwickeln, die sowohl ökologisch als auch ökonomisch optimiert sind. Einerseits kann dies durch die Verwendung nachwachsender Rohstoffe erreicht werden, wodurch die Abhängigkeit der chemischen Industrie von fossilen Ressourcen wie Erdöl, Erdgas und Kohle verringert werden kann. Da die vollständige Umstellung auf eine neue Rohstoffquelle ein langwieriger Prozess ist und durchaus noch einige Jahrzehnte dauern wird, müssen andererseits die bestehenden Prozesse immer weiterentwickelt beziehungsweise durch effektivere oder ressourcenschonendere ersetzt werden. Zur Veranschaulichung der Aufgaben und Ziele der grünen Chemie haben Anastas und Warner¹ die 12 Prinzipien der grünen Chemie entwickelt. Diese sind folgend in einer leicht geänderten Darstellung von Tang et al.² gezeigt.

- | | | |
|---|---|------------------------------------|
| P | - | Prevent wastes |
| R | - | Renewable materials |
| O | - | Omit derivatization steps |
| D | - | Degradable chemical products |
| U | - | Use safe synthetic methods |
| C | - | Catalytic reagents |
| T | - | Temperature, Pressure ambient |
| I | - | In-Process Monitoring |
| V | - | Very few auxiliary substances |
| E | - | E-factor, maximize feed in product |
| L | - | Low toxicity of chemical products |
| Y | - | Yes, it is safe |

Einer der Schwerpunkte liegt in der Vermeidung großer Mengen an teuren wie auch knappen Edelmetallen. Aber auch die auftretende Abwasserproblematik, erzeugt durch Verunreinigungen der Lösungsmittel durch die Reaktion, rückt in den Fokus der Forschung. Ziel der grünen Chemie ist also die Erforschung neuer Produktionswege, die effizient und nachhaltig mit den noch vorhandenen Rohstoffen umgehen oder die Verwendung nachwachsender Rohstoffe ermöglichen. Betrachtet man die bestehenden Produktionslinien im Hinblick auf die hier aufgeführten Kriterien, ergibt sich ein enormer Forschungsbedarf für Industrie und Akademie.

Die hier untersuchte selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen ist sowohl von großem technischem als auch von akademischem Interesse, da Cyclohexen als Ausgangsstoff der Polyamidproduktion dienen kann, welche eine Jahresproduktion von mehreren Millionen Tonnen aufweist. Aufgrund ihrer intrinsischen Selektivitätsproblematik ist die Hydrierung von Benzol bestens geeignet, heterogene Katalysatoren auf ihre Eignung in Bezug auf Aktivität und Selektivität zu untersuchen, da neben Cyclohexen noch 1,3-Cyclohexadien und das vollständig hydrierte Cyclohexan entstehen können. Außerdem besteht ein Aktivierungsproblem des aromatischen Benzolrings, weshalb diese Hydrierung besonders hohe Ansprüche an einen geeigneten Katalysator stellt.

Im Hinblick auf die grüne Chemie ist diese Reaktion durchaus geeignet, die oben beschriebenen Anforderungen zu verdeutlichen, da die bisher entwickelten Reaktionssysteme den Zielen der grünen Chemie nicht genügen, wie in Abschnitt 2.2 detailliert ausgeführt wird. Bis auf wenige Ausnahmen zeichnen sich die Katalysatorsysteme durch große Mengen an Edelmetall und Salzfracht aus, wodurch hohe Kosten sowie Korrosions- und Abwasserprobleme entstehen. Aufgrund dieser Problematik und der unzureichenden Ausbeuten konnte für die selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen noch keine großtechnische Umsetzung erreicht werden.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1. Die Grundchemikalie Benzol

Die Strukturformel von Benzol ist C_6H_6 und diese Verbindung ist der Prototyp der Stoffklasse der Aromaten. Aufgrund seiner zahlreichen Reaktionsmöglichkeiten, wie Alkylierung oder Hydrierung, zählt Benzol zu den meistproduzierten Chemikalien und erreichte eine Weltproduktion von 42 Mio. Tonnen im Jahr 2012.³ Benzol dient als Ausgangsstoff für eine Vielzahl an Grund- und Spezialchemikalien, während die Verwendung als Lösungsmittel wegen dessen Toxizität nahezu eingestellt wurde.

2.1.1. Herstellung von Benzol

Die Herstellung von Benzol hat sich während des 20. Jahrhunderts deutlich gewandelt, da die Produktion auf Basis von Kohlenteer kaum noch technische Bedeutung besitzt. Mittlerweile wird Benzol fast ausschließlich auf Basis von Erdöl produziert, kann allerdings nicht direkt aus der Erdölraffination gewonnen werden, da hier nur geringe Mengen an Benzol, Toluol und Xylol (BTX-Aromaten) anfallen. Erst durch die Crackverfahren zur Olefinherstellung und durch das Reformieren entstehen Fraktionen, die einen hohen Aromatenanteil aufweisen. In beiden Fällen entsteht die Aromatfraktion eher als Nebenprodukt, da beim Cracken vor allem Ethylen und Propylen und beim Reformieren Benzin gewonnen werden.

Bei den Reformierprozessen werden lineare Alkane isomerisiert, cyclisiert sowie dehydriert. Hierfür werden bifunktionelle Katalysatoren verwendet, die sowohl saure Zentren zur Isomerisierung und Cyclisierung als auch Dehydrierzentren besitzen. Es handelt sich hier vor allem um zeolithgetragerte Platinkatalysatoren (Platforming); diese sind teilweise noch mit Rhenium modifiziert, um die Langzeitstabilität zu erhöhen (Rheniforming). Die typischen Reaktionsbedingungen liegen in einem Temperaturbereich von 425 °C bis 525 °C und in einem Druckbereich von 7 bar bis 35 bar. Es entstehen verzweigte Alkane, die eine höhere Oktanzahl besitzen und so die Qualität des Benzins verbessern und außerdem eine aromatenreiche Fraktion, in der neben den BTX-Aromaten auch höhere und alkylierte Aromaten vorhanden sind.⁴

Zur Herstellung von Ethylen und Propylen werden im Steamcracker Naphtha oder andere schwersiedende Erdölfraktionen bei 800 °C bis 900 °C gespalten und in kürzerkettige Alkene und Alkane überführt. Bei diesem Konversionsverfahren fallen auch größere Mengen an längerkettigen Molekülen an, da zum Beispiel beim Ultrakurzzeit-Cracken Crackbenzin mit einem Anteil von 28 Ma.-% entsteht.⁵ Dieses besitzt teilweise einen BTX-Anteil von bis zu 60 % und ist somit eine hervorragende Benzolquelle, allerdings muss das Crackbenzin anders als das Reformatbenzin vor der Weiterverarbeitung noch von Verunreinigungen befreit werden. Zur Entfernung von polymerisierbaren Olefinen und Diolefinen muss der Aromatenschnitt zuerst hydriert werden.

Dieser Reaktionsschritt erfolgt meist zweistufig an Pd-, NiW- oder CoO-MoO₃-Katalysatoren bei 300 °C bis 400 °C und 20 bar bis 30 bar. Zuerst werden durch Hydrotreating die Diolefine in Olefine überführt und anschließend Paraffine erzeugt sowie Verunreinigungen wie schwefelhaltige Verbindungen entfernt.

Anschließend müssen die einzelnen Komponenten destillativ aufgereinigt werden, wobei die Abtrennung schwierig durchzuführen ist, da sich zwischen den Komponenten Azeotrope bilden und sich die Siedepunkte der Komponenten kaum unterscheiden. Um die Trennung von Aromaten und Nichtaromaten zu erreichen, wird das Stoffgemisch mittels Azeotrop- und Extraktivrektifikation sowie der Flüssig-Flüssig-Extraktion aufgearbeitet. Welches der Trennverfahren angewendet wird, hängt vom BTX-Anteil des Stoffgemisches ab. Die Azeotroprektifikation ist erst ab einem Aromatenanteil von über 90 % ökonomisch effizient. Hier werden die Nicht-Aromaten mittels stark polarer Hilfsmittel wie Aminen oder Alkoholen abgetrennt, anschließend werden die Aromaten aufgespalten. Ist der Aromatenanteil niedriger als 90 %, wird auf die Extraktivrektifikation zurückgegriffen. Hier haben sich vor allem N-Formylmorpholin, N-Methylpyrrolidon und Sulfolan als Hilfsstoff durchgesetzt. Die Zusätze erhöhen die Siedepunktsdifferenzen zwischen Paraffinen und Aromaten, allerdings bleibt das Hilfsmittel im Gegensatz zur Azeotroprektifikation in der Schwersiederphase. Zur Auftrennung des Reformatbenzins wird die Flüssig-Flüssig-Extraktion verwendet, da in dieser Fraktion der Aromatenanteil deutlich geringer ist. Hier wird die Aromatenphase mit einem geeigneten Extraktionsmittel, zum Beispiel DMSO/H₂O, aus der Nichtaromatenphase extrahiert. Durch diese Methode erhält man hoch aufgereinigte Aromaten.⁴

2.1.2. Verwendung von Benzol

Benzol ist der Rohstoff für eine Vielzahl an aromatischen und cycloaliphatischen Verbindungen. In Abbildung 1 sind die wichtigsten Folgeprodukte des Benzols dargestellt, wobei 80 % des produzierten Benzols nur für die ersten drei Produkte, also Ethylbenzol, Cumol und Cyclohexan, verwendet werden. Alle anderen Produkte werden im Vergleich nur in kleinen Mengen produziert.

Etwa 50 % der Benzolproduktion entfallen auf die Herstellung von Ethylbenzol, welches dann zu Styrol und anschließend zu Polystyrol verarbeitet wird. Die Alkylierung von Benzol mit Ethylen kann sowohl in flüssiger als auch in der Gasphase durchgeführt werden. Die Friedel-Crafts-Alkylierung wird bei milden Reaktionsbedingungen ($T = 85-90\text{ °C}$, $p = 1-8\text{ bar}$) an typischen Katalysatoren, wie AlCl₃ oder FeCl₃, durchgeführt, allerdings sind der hohe Einsatz an Katalysator und die Notwendigkeit korrosionsbeständiger Reaktoren kostenintensiv. In der Gasphasen-ethylierung werden saure siliciumoxidbasierte Katalysatoren eingesetzt und bei 300 °C und 40-65 bar wird Ethylbenzol mit Ausbeuten von über 90 % erhalten. Das eingesetzte Ethylen muss stark im Unterschuss gehalten werden, um Mehrfachalkylierungen zu vermeiden. In der

anschließenden Dehydrierung zum Styrol werden vor allem Eisenoxidsysteme eingesetzt, denen verschiedene Promotoren auf Chrom- und Kaliumbasis zugegeben werden.⁶

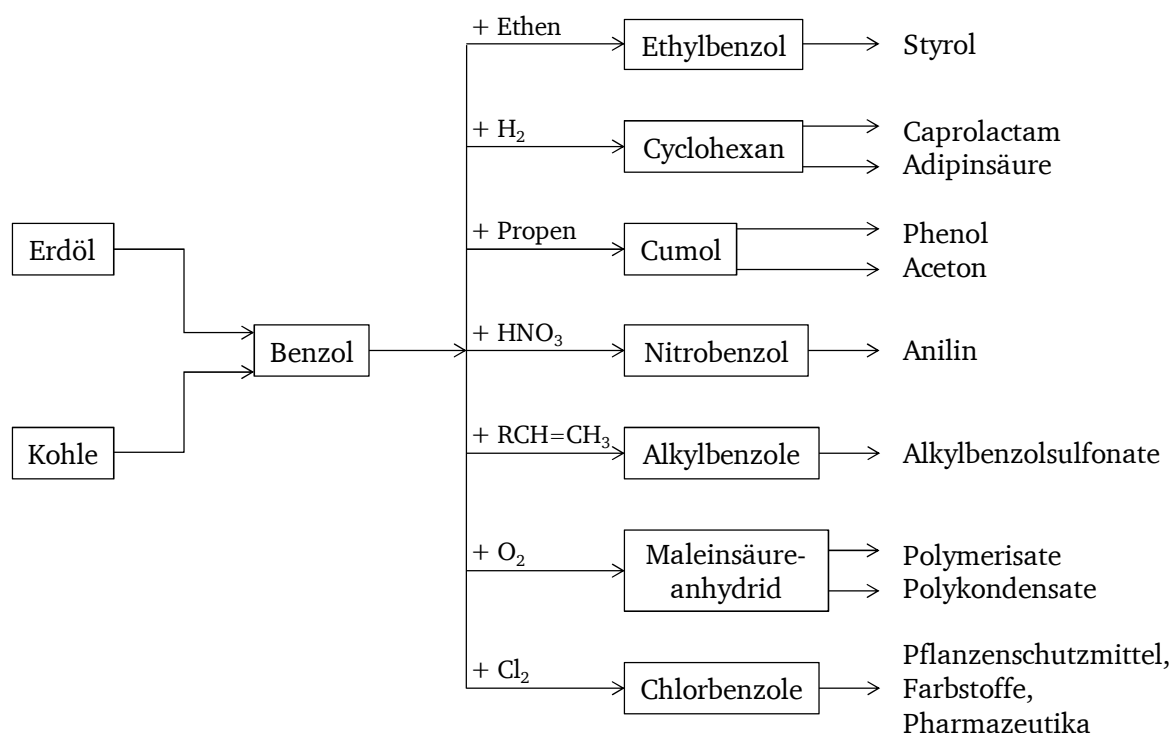


Abbildung 1: Verwendung von Benzol.⁷

Cumol wird ebenfalls durch die Alkylierung von Benzol in der Flüssig- und Gasphase hergestellt. Die Alkylierung mit Propylen erfolgt bei milderen Temperaturen (35-70 °C), da Propylen einfacher protonierbar ist und als Katalysatoren dienen H_2SO_4 oder Al_2O_3 . In der Gasphasenreaktion wird die Alkylierung an mit SiO_2 geträgerter Phosphorsäure bei 200-250 °C und 20-40 bar durchgeführt. Durch die Zugabe von Wasserdampf kann zum einen die Exothermie der Reaktion besser kontrolliert werden und zum anderen stabilisiert dieser durch Hydratbildung die Phosphorsäure auf dem Träger.⁶

Die vollständige Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan stellt das Folgeprodukt mit der drittgrößten Kapazität dar; hier wird Benzol an Ni- und Pt-Katalysatoren bei 170-230 °C und 20-40 bar hydriert. In diesem Prozess muss mit schwefelfreiem Benzol gearbeitet werden, da diese Katalysatoren schwefelanfällig sind. Die neuentwickelten Gasphasenhydrierungen arbeiten bei 400-600 °C und etwa 30 bar; auch hier werden geträgerte Edelmetallkatalysatoren eingesetzt. Die Ausbeuten an Cyclohexan betragen bei beiden Reaktionsführungen annähernd 100 %.

Das entstandene Cyclohexan wird zu über 98 % für die Produktion von Polyamiden verwendet, besonders Adipinsäure und ϵ -Caprolactam bilden die Hauptprodukte. Zuerst wird Cyclohexan zu einer Mischung aus Cyclohexanol und Cyclohexanon (Anol-Anon) oxidiert und anschließend

entweder weiteroxidiert zur Adipinsäure oder durch weitere Reaktionen in ϵ -Caprolactam überführt. Die Oxidation zum Anol-Anon erfolgt an Mn- und Co-Salzen bei einer Temperatur von 125-165 °C und einem Druck von 8 bar bis 15 bar. Allerdings muss der Reaktionsumsatz unter 12 % gehalten werden, um eine hohe Selektivität des Gemisches zu gewährleisten. Andernfalls bildet sich direkt Adipinsäure, die durch oxidativen Abbau in kürzerkettige Dicarbonsäuren umgewandelt wird. Normalerweise liegt das Verhältnis von Anol zu Anon bei 1:1 und kann durch den Einsatz von Borsäure zu einem Verhältnis von 9:1 verschoben werden. Im Fall der Adipinsäure wird das Gemisch mit Luft an Mn- und Cu-Salzen oxidiert. Das ϵ -Caprolactam wird über vier weitere Stufen hergestellt. Zuerst muss aus dem Anol-Anon-Gemisch Cyclohexanon abgetrennt und das restliche Anol an Zn- und Cu-Katalysatoren dehydriert werden. Die Oximierung des Anons wird mit einem Salz des Hydroxylamins durchgeführt, um danach durch eine Beckmann-Umlagerung zu ϵ -Caprolactam zu gelangen.⁸

2.2. Die selektive Hydrierung von Benzol

Die selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen könnte die Herstellung von Adipinsäure und ϵ -Caprolactam erheblich vereinfachen, da das Cyclohexen leichter zu Cyclohexanol hydratisierbar und zur Adipinsäure oxidierbar wäre. In Abbildung 2 ist die alternative Produktion von ϵ -Caprolactam ausgehend von Benzol dargestellt. Es könnte der Schritt der Totalhydrierung von Benzol zu Cyclohexan durch die Selektivhydrierung von Benzol zu Cyclohexen ersetzt werden, wodurch die anschließende Oxidation des Cyclohexans bei niedrigen Umsatzgraden vermieden werden könnte.

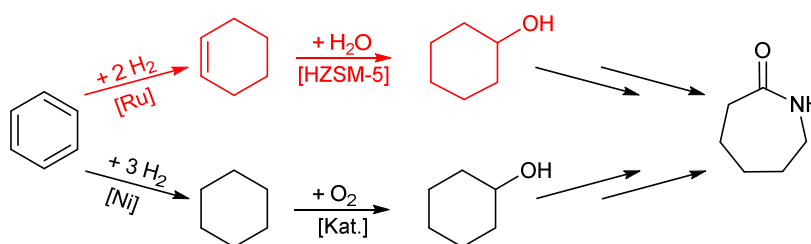


Abbildung 2: Produktionsrouten zur Herstellung von ϵ -Caprolactam.

Allerdings ist die Selektivhydrierung von Benzol schwierig durchzuführen, da sowohl die Thermodynamik als auch die Kinetik die Bildung von Cyclohexan begünstigen. Die Differenz der freien Gibbs-Standardreaktionsenthalpien beträgt $75,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, wodurch die vollständige Hydrierung von Benzol bevorzugt ist.⁹ Außerdem ist die Reaktivität des Benzols aufgrund seines aromatischen Charakters geringer im Vergleich zu Cyclohexen, wodurch das Intermediat schneller weiterreagiert.

2.2.1. Reaktionsnetzwerk der selektiven Hydrierung von Benzol

Die Hydrierung von Benzol verläuft schrittweise über das Intermediat Cyclohexen zum vollständig hydrierten Cyclohexan, wie in Abbildung 3 dargestellt. Allerdings wird auch bei sehr kleinen Umsätzen schon Cyclohexan detektiert, wodurch die direkte Hydrierung mit 6 Wasserstoffatomen nicht ausgeschlossen werden kann. Außerdem wurden die theoretisch möglichen Intermediate 1,3- und 1,4-Cyclohexadien in der heterogen-katalysierten Hydrierung nie beobachtet,¹⁰ was wohl an der sehr hohen Reaktivität der Cyclohexadiene liegt, wodurch diese sofort weiterhydriert werden.

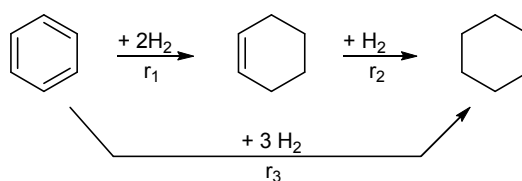


Abbildung 3: Reaktionsnetzwerk der selektiven Hydrierung von Benzol.¹¹

Trotz allem ist in der Literatur ein abgewandelter Horiuti-Polanyi-Mechanismus akzeptiert.¹² Hier wird an ein π -gebundenes Benzol schrittweise dissoziativ-adsorbierter Wasserstoff addiert, bis man das vollständig hydrierte Cyclohexan erhält. Die Erhöhung der Selektivität zu Cyclohexen ist wegen der oben genannten Gründe äußerst schwierig und konnte nur durch eine komplizierte Reaktionsführung erreicht werden.

2.2.2. Katalysatorsysteme der selektiven Hydrierung von Benzol

Erstmals konnte Cyclohexen 1957 in der Gasphasenhydrierung von Benzol an einem Nickelfilm detektiert werden. Anderson¹³ erreichte nur sehr kleine Ausbeuten, aber eine Selektivität zu Cyclohexen von 19 %. Außerdem konnte er zeigen, dass die Hydrierung von Cyclohexen deutlich schneller ablief als die von Benzol, und dass Cyclohexen an einem mit Benzol bedeckten Nickelfilm zu Benzol und Cyclohexan disproportioniert. Diese Ergebnisse erklären die geringe Ausbeute an Cyclohexen.

In der Flüssigphasenhydrierung von Benzol erreichten Hartog et al.¹⁴ im Jahr 1963 erstmals höhere Selektivitäten zu Cyclohexen. Unter Verwendung von Ruthenium und durch die Zugabe eines Alkohols konnte bei milden Bedingungen eine Ausbeute von 2 % erzielt werden.

1972 konnte Drinkard¹⁵ die Ausbeute auf 33 % erhöhen. Er führte erstmals eine wässrige Phase in das Reaktionsgemisch ein, in der verschiedene Additive gelöst waren. Als Katalysator wurde reduziertes Rutheniumchlorid verwendet und als Additive dienten große Mengen an Zinkchlorid, Natronlauge und Wolframcarbonyl. Er konnte zeigen, dass sich nur Ruthenium als Aktivmetall

eignet, und dass Zinksalze und eine alkalische wässrige Phase notwendig sind. Nur in dieser Kombination konnten sowohl eine hohe Aktivität als auch Selektivität erzielt werden, während bei anderen Übergangsmetallen oder Additiven nur eine der beiden Einflussgrößen den Anforderungen genügten. Außerdem musste die Reaktion bei 175 °C und 52 bar durchgeführt werden. Es wurde also ein 4-Phasen-System verwendet, bestehend aus Wasserstoff, Benzol und einer wässrigen Phase, in der der feste Katalysator suspendiert war. Diese Reaktionsführung wurde in allen nachfolgenden Forschungen angewendet, da nur durch die Einführung einer wässrigen Additivlösung hohe Ausbeuten an Cyclohexen erhalten wurden.

Den ersten geträgerten Katalysator verwendeten Johnson et al.¹⁶ Bei einer Temperatur von 200 °C und einem Wasserstoffdruck von 68 bar wurde Benzol an einem $0,5\text{Ru}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Katalysator hydriert. Es wurde eine Ausbeute an Cyclohexen von 22 % erreicht. Durch die Verwendung der Metalle Co, Fe oder Ni als Zweitmetall im Katalysator konnte auch in einem mit Teflon ausgestatteten Reaktor eine Ausbeute von 20 % erreicht werden. Die Autoren gingen von einer selektiven Vergiftung der aktivsten Rutheniumzentren aus, wodurch die Folgehydrierung zu Cyclohexan unterbunden werden konnte.

Odenbrand et al.¹⁷ führten 1980 erste kinetische Untersuchungen durch, um die selektive Hydrierung von Benzol besser zu verstehen. Als Katalysator diente *in situ* reduziertes Rutheniumhydroxid, außerdem bestand das Reaktionsgemisch aus einer Benzol- und einer alkalischen wässrigen Phase im Volumenverhältnis von 1:4. Filmdiffusion konnte ab einer Rührgeschwindigkeit von 480 min^{-1} ausgeschlossen werden, da ab dieser Rührgeschwindigkeit gleiche Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydrierung zu beobachten waren. Mit steigendem Wasserstoffdruck im Bereich von 9 bar bis 35 bar erhöhte sich sowohl die Aktivität des Katalysators als auch die Ausbeute an Cyclohexen. Als Erklärung diente hierfür eine geringere Abhängigkeit der Hydrierung von Cyclohexen vom Wasserstoffdruck als die von Benzol. Die Variation der Natriumhydroxidkonzentration von $0,1\text{ mol L}^{-1}$ bis 1 mol L^{-1} führte zu einer Verringerung der Hydriergeschwindigkeit von $726\text{ mol L}^{-1}\text{ s}^{-1}$ zu $73\text{ mol L}^{-1}\text{ s}^{-1}$, während bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit geringer ausfiel. Der hydrophile Katalysator war in der wässrigen Phase suspendiert, weshalb sowohl Benzol als auch Wasserstoff in dieser gelöst werden mussten. Aufgrund der geringeren Löslichkeit der Edukte mit steigender NaOH-Konzentration nimmt auch die Aktivität des Katalysators mit steigender Hydroxidkonzentration ab. Die Ausbeute an Cyclohexen war ebenfalls abhängig von der Konzentration an NaOH; diese stieg bis auf 19 % bei $c(\text{NaOH}) = 3,6\text{ mol L}^{-1}$. Die Erhöhung der Temperatur sowie der Katalysatormenge führte ebenfalls zu einer Ausbeutensteigerung. Aus der Temperaturvariation ließ sich eine Aktivierungsenergie von 22 kJ mol^{-1} bestimmen, woraus sich ein deutlicher Hinweis auf Stofftransportlimitierung ableiten lässt, da diese erst ab einer Aktivierungsenergie von ca. 40 kJ mol^{-1} ausgeschlossen werden kann.

Nach Vorstellung der Autoren liegt eine kontinuierliche wässrige Phase vor, in der der Katalysator suspendiert und die organische Phase in Form von kleinen Tropfen emulgiert ist. Die Erhöhung der Ausbeuten kann damit erklärt werden, dass bei höheren NaOH-Konzentrationen die Löslichkeiten sinken, wodurch die direkte Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan (Abbildung 3, S. 7) teilweise unterbunden wird.

Außerdem stellten Odenbrand et al.¹¹ fest, dass der Katalysator durch die Korrosion der Reaktorwand vergiftet wurde, wodurch sich ein positiver Effekt auf die Selektivität zu Cyclohexen ergab. Daher wurden die Mengen an Eisen- und Titansalz variiert, um diesen Einfluss genauer zu untersuchen. Bei Eisensulfat und Titanchlorid führte die Variation der Salzmenge zu einem Maximum an Cyclohexen, welches aus einer Erhöhung der Selektivität bei sinkender Aktivität resultierte. Eisen lag laut XPS-Analyse metallisch sowie oxidiert vor, während Titan ausschließlich als Oxid vorhanden war; dies führte zu einer Ausdünnung der Aktivzentren durch adsorbierte Eisen-beziehungsweise Titanspezies. Nach Meinung der Autoren ist diese Vergiftung dafür verantwortlich, dass die freien Ru-Aktivzentren als Duplett vorliegen und dass an eines dieser Ru-Atome Benzol π -gebunden adsorbiert. Der am anderen Rutheniumatom adsorbierte Wasserstoff kann nur an ein Kohlenstoffmolekül addiert werden, das eine konjugierte Bindung zu der des π -Komplexes besitzt. Wenn Cyclohexen π -gebunden vorliegt, kann die Doppelbindung nicht hydriert werden und Cyclohexan kann nicht entstehen. Durch die Erhöhung der Konzentration des Katalysatorgifts kann die Selektivität zu Cyclohexen weiter gesteigert werden, allerdings sinkt die Aktivität stärker, da die Adsorption der Edukte an benachbarten Aktivzentren immer seltener wird.

Zum besseren Verständnis der Eisenvergiftung wurde der Ru-Katalysator mit verschiedenen Eisenanteilen charakterisiert. Es zeigte sich, dass Eisen unterhalb eines Gehalts von 30 % oxidisch vorliegt, während es bei höheren Anteilen zu einer Legierungsbildung kommt. Durch die Erhöhung des Eisengehalts sanken die BET-Oberfläche sowie die Menge an adsorbierbarem Wasserstoff, auch die Partikelgröße des Katalysators verringerte sich mit steigendem Eisengehalt. Das Ausbeutemaximum lag bei einem Fe/Ru-Verhältnis von 0,16, welches durch zwei gegensätzliche Einflussfaktoren erklärt wurde: Durch die verminderte Wasserstoffaufnahme des Katalysators wird die Bildung von Cyclohexen favorisiert, dies gilt für die gesamte Variation des Eisengehalts. Die fortschreitende Vergiftung der Rutheniumpartikel mit Eisen führt zu einer Ausdünnung der Aktivzentren, so dass die Rutheniumensembles so klein werden, dass Benzol schlechter adsorbieren kann als Cyclohexen. Für die planare π -Adsorption von Benzol sind größere Rutheniumensembles notwendig, die leichter vergiftet werden können. Hieraus resultiert ein negativer Einfluss auf die Cyclohexenausbeute, da nun verstärkt Cyclohexan gebildet wird.¹⁸

1986 konnten Niwa et al.¹⁹ mit dem geträgerten Katalysator 0,2Cu-2Ru/SiO₂ eine Ausbeute von 31 % erreichen, ohne weitere Additive wie Natronlauge oder Salze verwenden zu müssen. Das

besondere an diesem Katalysator war, dass der Träger und die Aktivkomponenten gemeinsam mittels Sol-Gel-Methode hergestellt wurden, wodurch zum einen sehr hohe BET-Oberflächen und zum anderen sehr kleine Rutheniumpartikel entstanden. Der als Referenz durch Imprägnierung hergestellte Katalysator erreichte nur vergleichbare Ausbeuten, wenn große Mengen an Salz in die wässrige Phase eingeführt wurden. Der Grund für die bessere Selektivität des Sol-Gel-Katalysators soll in der stärkeren Wechselwirkung zwischen Träger und Metall liegen. Des Weiteren wurde die Stabilität des Katalysators in 3 Wiederholungsversuchen bestätigt, wobei immer eine Ausbeute von mehr als 30 % erzielt wurde.

Mitsui und Fukuoka²⁰ untersuchten 1987 erstmals systematisch den Einfluss von verschiedenen Trägern auf die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren. Die Untersuchung verschiedener Lanthanoid- und Actinoidoxide ergab, dass der mit Lanthanoxid geträgerte Katalysator 1Ru/La₂O₃ die höchste Ausbeute von 37 % bei einem Umsatz von 52 % erreichte. Allerdings musste auch hier Natronlauge und Zinkoxid als Additiv in der wässrigen Phase verwendet werden, um hohe Selektivitäten und Ausbeuten zu erzielen. Die Präparation der Katalysatoren über eine einfache Imprägnierung mit anschließender Reduktion im Wasserstoffstrom scheint vorteilhaft zu sein. Die Mischoxidträgermaterialien, bestehend aus Zink- und Lanthanoxid, erreichten nach Imprägnierung mit Ruthenium ähnliche Ausbeuten, wobei auf ein zinkhaltiges Additiv in der wässrigen Phase verzichtet werden konnte. Nachteilig war die deutliche Erhöhung der eingesetzten Menge an Ruthenium im Verhältnis zu Benzol um einen Faktor von 2.

Nagahara et al.²¹ steigerten die Ausbeute an Cyclohexen auf 56 %, indem sie die Mengen an Katalysator und Additiven nochmals erhöhten. Sie verwendeten ein Vierphasensystem, bestehend aus Wasserstoff, 140 mL Benzol und 280 mL einer 18 Ma.-% wässrigen ZnSO₄·7H₂O-Lösung, in der 0,5 g 7,4Zn-Ru und 2,5 g ZrO₂ suspendiert waren. Der Unterschied zu den Arbeiten von Drinkard¹⁵ und Odenbrand et al.¹⁷ besteht in der Reduktion des Rutheniums vor der Reaktion und der Verwendung von Zirkonoxid als Dispergiermittel, um ein Sintern der Rutheniumpartikel zu vermeiden, außerdem wurde die Zn-Menge deutlich erhöht. Im Patent der *Asahi Chem. Corp.* wurden verschiedene oxidische Übergangsmetalle als Dispergiermittel und diverse Zinkverbindungen als Salzadditiv untersucht. Durch die Verwendung von kleinen Mengen an Zink als Zweitmetall wurden Ru-Kristallite mit einem Durchmesser von kleiner 20 nm erhalten, die durch das Zirkonoxid stabilisiert wurden, wodurch eine höhere Selektivität über den gesamten Umsatzbereich erhalten wurde. Die sauren Zinksalze, die einen pH-Wert zwischen 4 und 6,5 erzeugten, eigneten sich am besten als Additive. Das Zinksalz, das auf der Oberfläche adsorbiert, soll laut Autoren zum einen Cyclohexen stabilisieren, wodurch die direkte Hydrierung zu Cyclohexan unterdrückt wird, zudem verhindert die Zinkspezies die Readsorption von Cyclohexen an die Katalysatoroberfläche. Basierend auf dem hier vorgestellten Prozess wurde die erste und

einzigste Pilotanlage der selektiven Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen realisiert, welche eine Jahresproduktion von 60000 t aufweisen soll.

Struijk et al.¹² untersuchten die Kinetik der Benzolhydrierung und verwendeten hierfür vor der Reaktion reduziertes Rutheniumhydroxid. Für hohe Selektivitäten zu Cyclohexen waren eine wässrige Phase und Zinksulfat nötig, da nur unter diesen Bedingungen ein stabiler Wasserfilm um den Katalysator entstand und so die Wasserstoffaufnahme stark herabgesenkt wurde. Da sich ein mit Wasserstoff bedecktes Rutheniumpartikel hydrophob verhält, was durch die Halbierung der Adsorptionseenthalpie von Wasser (von -41 kJ mol⁻¹ auf -21 kJ mol⁻¹) bestätigt werden kann, wird dieses in Abwesenheit eines Zinksalzes nur von Benzol bedeckt. Durch die Verwendung einer wässrigen Zinklösung wird der Katalysator hydrophiler und ein konstanter Wasserfilm bildet sich aus. Dieser führt zu einer drastischen Senkung der Diffusion der Edukte zum sowie der Produkte vom Katalysatorpartikel, woraus die Erhöhung der Selektivität zu Cyclohexen resultiert, da die Löslichkeit von Benzol in Wasser im Vergleich zu der von Cyclohexen in Wasser deutlich größer ist. Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur stieg die Selektivität zu Cyclohexen stark an, da durch die höhere Temperatur die Cyclohexendesorption aktiviert wurde, während die Hydriergeschwindigkeit kaum beeinflusst wurde. Andererseits erhöhte der Wasserstoffdruck die Aktivität des Katalysators, während die Selektivität zu Cyclohexen unverändert hoch blieb. Daraus ergaben sich optimale Reaktionsbedingungen von T = 150 °C und p = 20 bar. Aus der Variation der Temperatur wurde eine scheinbare Aktivierungsenergie von 15 kJ mol⁻¹ bestimmt, welche eine Stofftransportlimitierung vermuten lässt. Die Limitierung des Gas/Flüssig-Übergangs von Wasserstoff konnte durch die Variation der Katalysatormasse ausgeschlossen werden, weshalb anschließend die äußere und innere Stofftransportlimitierung mit Hilfe der Carberry-Zahl²² (Ca-Zahl) und des Weisz-Prater-Kriteriums²³ untersucht wurde. Diese sind in den nachfolgenden Gleichungen dargestellt.

Berechnung der Carberry-Zahl:

$$Ca = \frac{r_{H_2,obs}}{k_{ls} \cdot A_{ls} \cdot c_{H_2,m}} \quad (\text{Gleichung 1})$$

Berechnung des Weisz-Prater-Kriteriums:

$$\phi_s = \frac{d_p^2}{4} \cdot \frac{r_{eff}}{D_{eff} \cdot c_s} \quad (\text{Gleichung 2})$$

Die Ca-Zahl gibt den Quotienten aus gemessener Reaktionsgeschwindigkeit und maximalen Stofftransport an und lässt ab einem Wert von größer 0,05 auf äußere Stofftransportlimitierung schließen. Das Weisz-Prater-Kriterium weist auf Porendiffusionslimitierung ab einem Wert von 0,1 hin. Aus der Bestimmung der Ca-Zahlen für die Reaktanden konnte gezeigt werden, dass die Reaktion durch den Stofftransport von Wasserstoff durch den Wasserfilm um den Katalysatorpartikel bestimmt wird, da für Wasserstoff eine Ca-Zahl von größer 1 erhalten wurde. Außerdem wurde die Reaktionsgeschwindigkeit von einer starken Porendiffusionslimitierung überlagert, was bedeutet, dass die Reaktion nur außerhalb der Poren stattfindet. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Bildung von Cyclohexen so schnell stattfand, dass sich an der Katalysatoroberfläche kleine Cyclohexentropfen bildeten, die die Diffusionslimitierung überwinden konnten und schnell in die organische Phase gelangten. Zusammenfassend führt die Diffusionslimitierung zu einem aufgrund der geringen Löslichkeit des Wasserstoffs zu einer deutlich herabgesetzten Reaktionsgeschwindigkeit und zum anderen aufgrund der geringen Löslichkeit des Cyclohexens zu einer Unterbindung der Readsorption. Die Erhöhung der Temperatur, welche die Desorption begünstigte, führte zu einer Erhöhung der Cyclohexenausbeute auf 46 % bei einem Umsatz von 80 % in Anwesenheit einer wässrigen Phase, in der Zinksulfat gelöst war. Die Aufgabe des Zinksulfats ist es also, den Katalysator hydrophiler zu machen und dadurch einen konstanten Wasserfilm zu erzeugen.

In einer weiteren Untersuchung konnten Struijk et al.²⁴ zeigen, dass nicht nur Zinksulfat diese Eigenschaften besitzt, sondern dass viele Übergangsmetallsalze für diese Modifikation geeignet sind. Zwei wichtige Voraussetzungen müssen die Salze erfüllen: Einerseits muss die Adsorbierbarkeit auf Ruthenium so groß sein, dass etwa 50 % der Aktivzentren blockiert sind, und andererseits darf das Kation bei den Reaktionsbedingungen nicht zum Metall reduziert werden, da sonst die Hydrophilie des Katalysators nicht mehr gewährleistet ist. Geeignete Kationen sind zum Beispiel Eisen, Cobalt, Nickel oder Cadmium. Die effektiven Additive für die selektive Hydrierung von Benzol stehen größtenteils im Einklang mit den von Maxted gefundenen Metallen, die einen Platinkatalysator vergiften können.²⁵ Die Konzentration des Salzes in der wässrigen Phase bestimmt die Aktivität des Katalysators, da bei zu hoher Bedeckung mit dem jeweiligen Kation der Katalysator inaktiv wird. Die Autoren gehen zusätzlich davon aus, dass das adsorbierte Salz auch die intrinsische Reaktivität des Katalysators verändert, in dem es die aktivsten Rutheniumzentren blockiert und damit die Folgehydrierung unterbindet.

Ein Katalysatorsystem ohne Zweitmetall und Additiv wurde von Milone et al.²⁶ entwickelt. Mit dem Katalysator 2Ru/Al₂O₃ wurde bei 150 °C eine Ausbeute an Cyclohexen von 7 % bei einem Umsatz von 50 % erreicht, womit eine Verdopplung der Ausbeute im Vergleich zu den Experimenten von Struijk et al.¹² ohne ZnSO₄ erzielt wurde. Milone et al. überprüften, ob sich der von Struijk et al.¹² und Odenbrand et al.¹⁷ postulierte positive Effekt der Diffusionslimitierung auf die Selektivität bei

höheren Umsätzen bestätigen ließ. Hierfür wurden 3 Katalysatoren präpariert, wovon sich einer während der gesamten Reaktion im kinetisch-kontrollierten Bereich befand; dies konnte aufgrund der Carberry-Zahl bestätigt werden. Bei Umsätzen kleiner 20 % waren die Selektivitäten der 3 Katalysatoren ähnlich, allerdings durchlief die Ausbeute des Katalysators im kinetischen Regime ein Maximum, während die Ausbeuten der diffusionskontrollierten Katalysatoren eine konstante Ausbeute bei höheren Umsätzen erreichten. Durch die leichtere Readsorption von Cyclohexen im kinetisch-kontrollierten Bereich konnte das Intermediat zu Cyclohexan weiterreagieren. Aufgrund der unterschiedlichen Ruthenium-Partikelgrößen bei ähnlichem Selektivität-Umsatz-Verhalten, zumindest bei kleineren Umsätzen, postulierten Milone et al. eine Strukturinsensitivität der selektiven Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen. Es wurden noch verschiedene Ruthenium-precursor untersucht und es zeigte sich, dass Rutheniumchlorid am geeignetsten war, da durch mögliche Chlorverunreinigungen der Katalysator hydrophiler wurde und eine stabilere Hydrathülle ausgebildet werden konnte.

1997 verwendeten Suryawanshi et al.²⁷ erstmals ein organisches Additiv in der wässrigen Phase, wodurch auf hohe Salzfrachten im Reaktor verzichtet werden konnte. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen (160 °C, 14 bar H₂) war die Zugabe von Monoethanolamin (MEA) deutlich effektiver als die Zugabe von Zinksulfat, da mit dem Katalysator 5Ru/Al₂O₃ eine höhere Aktivität sowie Selektivität zu Cyclohexen erreicht wurde. So konnte bei einem Umsatz von 19 % eine Selektivität von 49 % mit MEA, beziehungsweise 33 % mit Zinksulfat erzielt werden. Der Einsatz von MEA hatte nur in einem sehr kleinen Bereich einen positiven Effekt auf Aktivität und Selektivität und erreichte bei einer Zugabe von 500 ppm ein Ausbeutemaximum von 13 %. Die Variation des Trägermaterials zeigte, dass mit Aluminiumoxid die höchsten Selektivitäten erzielt werden konnten, während die Variation des Verhältnisses der zwei flüssigen Phasen höhere Selektivitäten zu Cyclohexen bei größeren Wassermengen lieferte. Dies wurde auf die höhere Hydrophilie des Katalysators zurückgeführt, wodurch die Bildung von Cyclohexen begünstigt wurde. Da diese Versuche mit der gleichen Menge an Monoethanolamin (500 ppm) durchgeführt wurden, scheint die Wirkungsweise des Additivs keinen Einfluss auf die Diffusion durch die wässrige Phase zu besitzen, da bei kleinerem Wasservolumen höhere Umsätze bei niedrigerer Selektivität zu Cyclohexen erreicht wurden. Die Recyclingversuche, bei denen nur die organische Phase ausgetauscht wurde, zeigten, dass die Selektivität stark herabgesetzt wurde, und nur durch die Verwendung einer neuen organischen und wässrigen Phase mit Monoethanolamin konnten ähnliche Selektivitäten zu Cyclohexen erzielt werden. Dies lässt darauf schließen, dass ein Teil des Additivs in der organischen Phase gelöst ist. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ein Salzadditiv nicht zwingend notwendig ist, um hohe Selektivitäten zu erzielen.

Hu und Chen²⁸ verwendeten 1997 eine Reihe von bimetalloxidischen Trägern mit verschiedenen La/Zn-Verhältnissen, die mit 2 Ma.-% Ruthenium imprägniert wurden, um auf Zinksalze in der

wässrigen Phase verzichten zu können. Im Gegensatz zu Odenbrand und Struijk fand die Hydrierung im kinetisch-kontrollierten Bereich statt, was durch eine kleine Carberry-Zahl und ein niedriges Weisz-Prater-Kriterium bestimmt wurde. Die Aktivität der Katalysatoren wurde durch die Verwendung von Zink- und Lanthanoxid im Vergleich zu den monooxidisch-geträgerten Katalysatoren deutlich herabgesetzt, wobei die Selektivität zu Cyclohexen bei den bimetallischen Trägern um den Faktor 2 erhöht wurde. Der Katalysator mit einem La/Zn-Verhältnis von 1:5 erreichte mit 34 % die höchste Ausbeute, womit gezeigt werden konnte, dass die Zinkspezies nicht zwingend in der wässrigen Phase vorliegen muss, sondern auch als Oxid im Träger eine ähnliche selektivitätssteigernde Wirkung erzielt. Allerdings wurde wässrige Natronlauge als Reaktionslösung verwendet, woraus wieder Korrosionsprobleme resultieren könnten. Die Untersuchung der Kinetik ergab eine 1. Ordnung-Kinetik für Benzol, die während der Reaktion abnahm, worin ein Widerspruch zu den Ergebnissen von Odenbrand et al.¹⁷ besteht, die eine Ordnung von 0,42 bestimmten. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit kann laut Autoren durch eine Konkurrenzadsorption von Benzol und Cyclohexen an den gleichen Aktivzentren erklärt werden. Die Bildung von Cyclohexan folgt einer 0. Ordnung-Kinetik in Bezug auf Cyclohexen, was auf eine stärkere Adsorption von Cyclohexen im Vergleich zu Benzol schließen lässt. Die Variation der Reaktionstemperatur ergab einen linearen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einer Temperatur von 150 °C. Bei höheren Temperaturen fiel diese dagegen schwächer aus, wofür laut Autoren eine Verarmung der Oberfläche des Katalysators an Edukten verantwortlich sein soll. Die scheinbare Aktivierungsenergie liegt mit 79,2 kJ mol⁻¹ deutlich über den von Struijk et al.¹² und Odenbrand et al.¹⁷ bestimmten Werten und deutet auf eine Hydrierung im kinetischen Regime hin, wie auch der Vergleich mit der von Nakano et al.²⁹ bestimmten Aktivierungsenergie $E_A = 75,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestätigt. Durch die Variation des Wasserstoffdrucks von 5 bar bis 51 bar durchlief die Aktivität ein Maximum bei 23 bar, welches durch verschiedene Adsorptionsgeschwindigkeiten erklärt wurde. Wie schon durch die vorigen Arbeiten beschrieben, wird die Katalysatoroberfläche hydrophil durch den Einsatz von Zinkionen. Die Autoren gingen davon aus, dass Benzol und Wasserstoff kompetitiv an den gleichen Aktivzentren adsorbieren, allerdings ist die Adsorptionsgeschwindigkeit von Benzol deutlich langsamer als die des Wasserstoffs, wodurch sich nur bei einem bestimmten Wasserstoff/Benzol-Verhältnis eine schnelle Hydrierung einstellt, da nur dann die beiden Edukte ausreichend auf der Katalysatoroberfläche vorhanden sind. Die von Milone beschriebene Strukturinsensitivität auf die Selektivität bei verschiedenen Partikelgrößen lässt darauf schließen, dass die Hydrierung von Benzol und Cyclohexen an den gleichen Aktivzentren stattfindet.

Ausgehend von den oben genannten Ergebnissen untersuchten Hu und Chen³⁰ den Einfluss anderer Zweitmetalle im Träger. Bei konstantem M/Zn-Verhältnis von 1:5 erzielte der Katalysator 4Ru/Ga₂O₃-ZnO eine höhere Aktivität und Selektivität ($Y_{\text{CHE}} = 38 \%$) als der zuvor verwendete Katalysator mit Lanthan als Zweitmetall im Träger. Alle anderen Zweitmetalle wie Zr, Cr oder Ba

erreichten niedrigere Werte. Hierbei musste allerdings immer Natronlauge zugesetzt werden, da nur so hohe Selektivitäten zu Cyclohexen erreicht wurden. Der Katalysator verhielt sich genau wie unter Verwendung von Lanthanoxid und durchlief ein Ausbeutemaximum bei 43 bar, welches wieder auf die Konkurrenzadsorption von Benzol und Wasserstoff zurückgeführt wurde.

Basierend auf den Arbeiten von Nagahara et al.²¹ und Niwa et al.¹⁹ entwickelten Z. Liu et al.³¹ den geträgerten Katalysator 9RuB-2,5Zn/ZrO₂·xH₂O, mit dem auf gelöste Additive verzichtet und eine Ausbeute an Cyclohexen von 46 % erreicht werden konnte. Das Aktivmetall sowie der Träger wurden zusammen nach einer „chemical mixing and reducing procedure“ (CMR) präpariert, wodurch eine starke Wechselwirkung zwischen Metall und Träger sowie kleine Partikelgrößen gewährleistet werden konnten. Im Vergleich zu einem durch Imprägnierung präparierten Katalysator (RuB/ZrO₂) und einem ungeträgerten RuB-Katalysator erreichte der erstgenannte höhere Selektivitäten bei höheren Umsätzen, was auf die höhere Hydrophilie des CMR-Katalysators zurückgeführt wurde. Die vorhandene Zinkspezies stabilisiert laut Autoren das gebildete Cyclohexen und durch den stabilen Wasserfilm wird es aufgrund der Konkurrenzadsorption von Wasser schnell desorbiert. Dieser Effekt konnte durch die Zugabe von Zinksulfat bei den Referenzkatalysatoren bestätigt werden, da sowohl Selektivität als auch Ausbeute deutlich anstiegen. Die Stabilität des Katalysators konnte in 5 Recyclingversuchen bestätigt werden, da konstante Ausbeuten von 42 % erreicht wurden.

Ronchin et al.³² untersuchten geträgerte Katalysatoren mit einem Rutheniumanteil von 50 %, die durch Fällung mit Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden hergestellt wurden. Im Vergleich zu den zuvor verwendeten ungeträgerten Katalysatoren¹⁰ erreichten die hier vorgestellten Katalysatoren höhere Aktivitäten, was auf die höhere Flüssig-Fest-Kontaktfläche zurückgeführt wurde. Aufgrund einer Stofftransportlimitierung des Wasserstoffs durch den Wasserfilm war die adsorbierte Menge an Wasserstoff am Katalysator geringer, wodurch nach Meinung der Autoren die Hydrophilie des Katalysators erhöht wurde und die Selektivität zu Cyclohexen ebenfalls anstieg. Diese Theorie wurde dadurch unterstützt, dass die hydrophilsten Träger (Fe₂O₃, Yb₂O₃, ZrO₂) die höchsten Selektivitäten erreichten, während der mit einem Polyketon geträgerte Katalysator die niedrigsten Ausbeuten erzielte, wofür die Hydrophilie des Trägers verantwortlich gemacht wurde. Allerdings konnte die Hydrophilie der Träger das Verhalten der Katalysatoren nicht vollständig erklären, da bei gleicher Immersionswärme unterschiedliche Selektivitäten erzielt wurden. Somit scheint auch die Metall-Träger-Wechselwirkung die Reaktivität der Katalysatoren zu beeinflussen. Durch die Fällung des Rutheniums mit einem Metallhydroxid konnte nicht ausgeschlossen werden, dass ein gewisser Teil des Fällungsreagenz im Katalysator enthalten war. Daher wurden verschiedene Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide verwendet und es zeigte sich, dass diese einen erheblichen Einfluss auf die Selektivität besaßen. Mit KOH als Fällungsreagenz erreichten Ronchin et al. eine Ausbeute von 41 %, während bei der Verwendung von Natronlauge nur eine Ausbeute von 36 % erzielt wurde.

Die Zugabe von ZnSO_4 als Additiv in der wässrigen Phase war allerdings wieder notwendig. Da sich die Carberry-Zahl und das Weisz-Prater-Kriterium für die Versuche mit verschiedenen Alkalimetallhydroxide kaum unterschieden, aber verschiedene Selektivitäten und Ausbeuten erzielt wurden, wurde dem Alkalimetall eine Art Promotoreffekt zugeschrieben. Gleiches gilt auch für die Verwendung von Erdalkalimetallhydroxiden, welche niedrigere Ausbeuten erreichten.

Wang et al.³³ verwendeten einen kolloidalen $\text{RuB}/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Katalysator, der über eine Cofällung-Kristallisation-Reduktion-Synthese hergestellt wurde. Dieser Katalysator besaß verschiedene Aluminiumoxidstrukturen und dadurch einen höheren Anteil an Wasser und Hydroxylgruppen als der als Referenz verwendete, durch *Incipient-wetness*-Imprägnierung hergestellte Katalysator $\text{RuB}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Wegen der besonderen Präparationsmethode waren die RuB-Partikel disperser verteilt, woraus eine Partikelgröße von 3,6 nm im Vergleich zu 10 nm für den Referenzkatalysator resultierte. Aus diesem Grund war die Aktivität des kolloidalen Katalysators in der Hydrierung von Benzol mit ZnSO_4 als Additiv etwa doppelt so hoch wie die des Referenzkatalysators, und auch die Selektivität des kolloidalen Katalysators war deutlich höher, wodurch eine Ausbeute von 40 % erreicht wurde. Die höhere Selektivität wurde auf den höheren Anteil an strukturellem Wasser (etwa 14 Ma.-%) und die Anwesenheit von Hydroxylgruppen im Träger zurückgeführt, daher wurde ein stabilerer Wasserfilm um die Katalysatorpartikel ausgebildet. Während der Referenzkatalysator durch Porendiffusion kontrolliert wurde, fand die Hydrierung an dem kolloidalen Katalysator im kinetischen Regime statt, woraus sich eine weitere Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Katalysatoren ergibt.

Mit dem Katalysator $1,1\text{Zn}-8\text{Ru}/m\text{-ZrO}_2$ konnten Wang et al.³⁴ die Ausbeute an Cyclohexen auf 43 % steigern, wobei auf ZnSO_4 in der wässrigen Phase verzichtet werden konnte. Der Katalysator wurde durch Cofällung aus RuCl_3 und ZrOCl_2 hergestellt, und während der Reduktion des Precursors in einer wässrigen Zinksulfat-Lösung wurde die Zinkspezies in den Katalysator eingeführt. Anders als bei den bisherigen Arbeiten lag Zink, ebenso wie Ruthenium, in metallischem Zustand vor, welches durch XPS-Untersuchungen bestätigt wurde. Zirkonhydroxid wandelte sich vollständig in monoklines Zirkonoxid um. Die Menge des verwendeten Zinksalzes während der Reduktion hatte erheblichen Einfluss auf die Selektivität des Katalysators; diese stieg bei Verwendung von 1 g von 0 % auf 28 % im Vergleich zur Reduktion ohne Zinkzusatz. Die höchste Ausbeute von 43 % wurde erreicht, wenn 4 g des Salzes in der Reduktion eingesetzt wurden. Die so erzielte Selektivität von 63 % war deutlich höher als in einem Experiment, bei dem die gleiche Menge erst in der Hydrierung eingesetzt wurde und das nur eine Ausbeute von 27 % erreichte. Da es einen signifikanten Unterschied zwischen dem Einsatz von ionischer und metallischer Zinkspezies gab, konnte die gesteigerte Selektivität nicht durch den hydrophileren Katalysator mit stabilerer Hydrathülle erklärt werden. Laut Autoren blockiert metallisches Zink irreversibel die

aktivsten Rutheniumzentren, wodurch die Folgehydrierung unterbunden wird. Außerdem könnte Zink aufgrund seiner geringeren Elektronegativität Elektronendichte zum Ruthenium verschieben, woraus eine Kombination aus Liganden- und Ensembleffekt für die Wirkungsweise von Zink resultieren würde. Die Variation der Temperatur von 135 °C bis 175 °C ergab ein Maximum der Ausbeute von 43 % bei 145 °C, als Erklärung diente die größere Löslichkeit von Cyclohexen in Wasser bei höheren Temperaturen, wodurch die Folgehydrierung begünstigt werden würde. Den Grund für das Ausbeutemaximum bei 43 bar in der Variation des Wasserstoffdrucks sahen die Autoren in einer Konkurrenzadsorption der Edukte, wie von Hu und Chen²⁸ beschrieben. Die Untersuchung der Wiederverwertbarkeit des Katalysators ergab, dass dieser in 6 Zyklen immer das gleiche Selektivität-Umsatz-Verhalten zeigte und somit keine Desaktivierung erkennbar war.

Silveira et al.³⁵ untersuchten die selektive Hydrierung von Benzol an Ruthenium-Nanopartikeln, die durch die ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat stabilisiert wurden. Bei einer Temperatur von 75 °C und einem Wasserstoffdruck von 4 bar erreichte der Katalysator eine Selektivität von 39 % bei einem Umsatz von nur 1 % und erzielte so eine höhere Selektivität als ein geträgerter Rutheniumkatalysator, der ebenfalls mit der IL verwendet wurde. Allerdings war die erhaltene Ausbeute von 2 % noch niedriger als die von Milone et al.,²⁶ die einen geträgerten Katalysator ohne weitere Additive verwendeten. Somit konnte die selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen von Silveira et al. nicht erfolgreich durchgeführt werden.

2006 entwickelten S. Liu et al.³⁶ den amorphen Legierungskatalysator 18Ru-0,08La-19B/ZrO₂, dessen Komponenten sie wie folgt charakterisierten: Ruthenium liefert die Aktivzentren, die Lanthanionen dienen der Erhöhung der Aktivität und der Stabilisierung der RuB-Legierung, während ZrO₂ die Dispersion der Komponenten gewährleistet. Der Vergleich des Katalysators mit einem ohne Lanthan zeigte, dass beide Katalysatoren in der Hydrierung von Benzol hohe Selektivitäten zu Cyclohexen erreichten, wobei der Legierungskatalysator aktiver als der ohne Lanthan war. Daher kamen die Autoren zu der Schlussfolgerung, dass Lanthan die Dispersität von Ruthenium und die thermische Stabilität des Katalysators erhöht. Durch die Verwendung von 0,5 g Zn(OH)₂ zusätzlich zu 56 g ZnSO₄·7H₂O in der wässrigen Phase konnte eine Ausbeute von 54 % erzielt werden. Die kleine Menge an Zn(OH)₂ war notwendig, um den pH-Wert der wässrigen Lösung genau auf pH = 5,4 einzustellen, da kleine Änderungen an der Acidität großen Einfluss auf die Aktivität und Selektivität besaßen. Durch den Einsatz der zweiten Zinkspezies erhöhte sich die Reaktionszeit für einen Umsatz von 40 % von 10 auf 21 Minuten, während die Selektivität von 77 % auf 82 % stieg. Des Weiteren wurde die selektive Hydrierung von Benzol kontinuierlich durchgeführt und durch Kontrolle des pH-Wertes sowie das optimale Verhältnis zwischen Katalysator und Zirkonoxid konnten konstante Umsätze von 25 % bei einer Selektivität zu Cyclohexen von 50 % über eine TOS von 170 h realisiert werden.

Ning et al.³⁷ verwendeten einen kolloidalen Ru/SiO₂-Katalysator, bei dem Aktivmetall und Träger gleichzeitig präpariert wurden. Im Vergleich zu einem Katalysator, bei dem SiO₂ statt TEOS verwendet wurde und einem der durch Imprägnierung hergestellt wurde, war Ruthenium disperser verteilt, woraus kleine Partikel von 4 nm resultierten. Der kolloidale Katalysator erreichte sowohl die höchste Aktivität als auch Selektivität; dies konnte durch die feinverteilten Rutheniumpartikel und durch die Anwesenheit von Oberflächenhydroxylgruppen erklärt werden. Diese führten laut Autoren zu einem stabileren Wasserfilm, wodurch die Bildung von Cyclohexen begünstigt wurde. Allerdings mussten auch hier große Mengen an Zinksulfat in der wässrigen Phase vorhanden sein, um eine Ausbeute von 42 % zu erreichen. Das Verhalten des Katalysators ist mit den zuvor genannten vergleichbar, da auch dieser bei Druck- und Temperaturvariation ein Ausbeutemaximum erreichte, welches durch die Konkurrenzadsorption der Edukte und die höhere Löslichkeit von Cyclohexen in Wasser bei höheren Temperaturen erklärt wurde.

2008 untersuchten Zhao et al.³⁸ die Hydrierung von Benzol an einem Monolithkatalysator im kontinuierlichen Betrieb. Der Vorteil einer kontinuierlichen Betriebsführung liegt in der Vermeidung von Trennproblemen nach der Reaktion. Auf den Cordierit-Monolith wurde ein Washcoat, der entweder aus Aluminiumoxid oder aus Zirkonoxid sowie Aluminiumoxid im molaren Verhältnis 0,06 bestand, aufgebracht. Anschließend wurde dieser mit 0,3 Ma.-% Ruthenium imprägniert. Zum Vergleich wurde die Reaktion noch in einem Festbettreaktor durchgeführt, bei dem 0,3Ru/Al₂O₃ als Katalysator diente. Der Monolith-Reaktor erreichte höhere Selektivitäten zu Cyclohexen (61 % zu 26 %), da die *eggshell*-Verteilung des Rutheniums zu kürzeren Diffusionswegen führte, wodurch die Folgehydrierung des Cyclohexens unterbunden werden konnte. Der notwendige stabile Wasserfilm auf der Katalysatoroberfläche, der die Verdrängung von Cyclohexen durch Konkurrenzadsorption begünstigte, konnte nur durch den Monolithkatalysator aufrechterhalten werden. Durch eine Vorbehandlung mit einer Zinksulfatlösung wurden die großen Poren des Cordierits gefüllt und der Wasserfilm konnte so während der Reaktion stabilisiert werden. Des Weiteren konnte durch den Taylorfluss in den kleinen Monolithkanälen der Diffusionskoeffizient von Cyclohexen aus der wässrigen in die organische Phase erhöht werden, wodurch ebenfalls die Folgehydrierung unterbunden wurde. Der Vergleich zwischen den beiden Monolithkatalysatoren in An- und Abwesenheit von Zirkonoxid im Washcoat zeigte, dass der Katalysator mit ZrO₂ deutlich aktiver war, da dieser eine größere BET-Oberfläche (90 m² g⁻¹ zu 32 m² g⁻¹) besaß, durch die die Dispersität der Ru-Partikel vergrößert wurde. Durch die Änderung der Reaktionsbedingungen (größeres Katalysatorvolumen und kleinere LHSV) konnte eine Ausbeute von 30 % erreicht werden. Außerdem zeichnete sich der Katalysator durch eine hohe Stabilität der Aktivität und Selektivität aus. Die Verwendung von Wasser im Feed war notwendig, um Cyclohexen zu produzieren, allerdings wurden nur geringe Selektivitäten erzielt. Erst in Anwesenheit von ZnSO₄ konnten hohe

Selektivitäten auf Kosten der Aktivität erreicht werden. Als Erklärung wurde die Erhöhung der Hydrophilie durch Adsorption von Zinkionen angeführt, wie von Struijk et al.¹² postuliert.

Ein Katalysatorsystem, bei dem keine Additive in der wässrigen Phase notwendig waren, stellten G.-Y. Fan et al.³⁹ 2008 vor. Der Katalysator 3,8Ru-1,2CoB/ γ -Al₂O₃ erreichte bei optimaler Zusammensetzung eine Ausbeute von 29 % bei einem Umsatz von 63 % (S (CHE) = 46 %), dies stellte die höchste Ausbeute ohne Additiv dar. Die Analyse des Katalysators mittels Transmissions-elektronenmikroskopie zeigte eine höhere Dispersität der Rutheniumpartikel bei höheren Cobaltanteilen. Aus der XPS-Analyse ging hervor, dass zwei verschiedene Ru-Spezies existierten, eine metallische und eine elektronendefizitäre, außerdem lagen Cobalt und Bor oxidisch vor. Mit steigenden Anteilen an Cobalt erhöhten sich sowohl die Aktivität als auch die Selektivität. Laut Autoren blockierte Cobaltoxid die aktivsten Rutheniumzentren, wodurch die Folgehydrierung zu Cyclohexan unterbunden wurde. Außerdem wurde durch die Verwendung von höheren Anteilen an Cobaltoxid die Reduktion von Ruthenium erschwert, wodurch mehr Ru^{δ+}-Spezies vorhanden waren, welche die Ausbeute an Cyclohexen steigerten. Die Erhöhung des Boranteils führte ebenfalls zu einer Steigerung der Aktivität, während ein Selektivitätsmaximum beobachtet wurde. Die Borspezies erzeugte einen ähnlichen Effekt wie Cobalt, da es die Dispersität steigerte und bestimmte Ru-Zentren blockierte. Laut Autoren handelt es sich um einen synergetischen Effekt aus beiden Zusätzen, da nur unter Verwendung von Co und B hohe Selektivitäten erreicht werden konnten. Der Katalysator zeigte eine exzellente Stabilität in den Recyclingversuchen, da sich die Aktivität und Selektivität nicht änderte.

Ein ähnliches Katalysatorsystem verwendeten G.-Y. Fan et al.,⁴⁰ um den Einfluss von organischen Additiven zusätzlich zu Zinksulfat in der wässrigen Phase zu untersuchen. Durch XPS-Analyse konnte gezeigt werden, dass im Katalysator 7,6Ru-2,4CoB/ γ -Al₂O₃ Ruthenium metallisch und Cobalt oxidiert vorlag. Die Adsorption von Zinkionen an den Katalysator bewirkte eine Erhöhung der Hydrophilie sowie die Blockierung der aktivsten Ru-Zentren und dadurch die Verhinderung der direkten Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan. Die Verwendung von 0,7 mmol Zinksulfat als Additiv führte zu einer Ausbeute von 20 % bei einem Umsatz von 52 %, während der Einsatz von Diethanolamin nur eine Ausbeute von 5 % bei einem Umsatz von 8 % erreichte. Durch die Kombination von Zinksulfat und Diethanolamin konnte die Selektivität im Vergleich zu den Einzelversuchen erhöht werden, während der Umsatz im Vergleich zum Versuch mit ZnSO₄ als einziges Additiv sank. Die Kombination der Additive führte zu einer Ausbeutensteigerung auf 23 % bei einem Umsatz von 35 %. Unter Verwendung von 0,7 mmol ZnSO₄ wurde der Einfluss verschiedener Amine, Alkohole und Polyethylenglykole in gleicher Stoffmenge (0,2 mmol) untersucht, wobei sich Ethylendiamin und PEG-6000 als die effektivsten Additive erwiesen, die Ausbeuten von 35 % beziehungsweise 34 % erreichten. Der positive Effekt ließ sich laut Autoren

zum einen durch eine Wechselwirkung der organischen Additive mit den Metallkomponenten des Katalysators erklären, die zu einer hydrophileren Oberfläche und somit zu einer Stabilisierung des Wasserfilms führte. Zum anderen führte der Elektronentransfer von Sauerstoff und Stickstoff zu den d-Orbitalen des Rutheniums zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Ruthenium, wodurch die Desorption des Cyclohexens erleichtert wurde.

Bu et al.⁴¹ verwendeten Barium als Zweitmetall und konnten so unter Verwendung einer 0,39 molaren Zinksulfatlösung eine Ausbeute von 51 % erzielen. Die Menge an Barium und Zinksulfat hatte großen Einfluss auf die Ausbeute des Katalysators und erreichte ein Maximum bei einem molaren Ba/Ru-Verhältnis von 0,5. Aus der XPS-Messung ging hervor, dass Ruthenium metallisch und Barium als BaO vorlagen. Da BaO wasserlöslich ist, wäre eine Vermutung, dass es in die wässrige Phase übergeht und so die Selektivität beeinflusst. Allerdings lieferte der Katalysator nach dem Entfernen der Ba²⁺-Ionen noch die gleiche Ausbeute. Durch die Menge an Barium konnte die Kristallitgröße der Rutheniumpartikel gesteuert werden, die mit steigendem Anteil wuchsen. Dieser strukturelle Effekt führte zu den effektivsten Ru-Partikel für die Bildung von Cyclohexen bei einer Größe von 5,6 nm, was durch einen Referenzkatalysator bestätigt werden konnte, der größere Partikel besaß und eine niedrigere Ausbeute von 29 % erreichte. In einer weiteren Arbeit dieser Forschungsgruppe⁴² wurde der Einfluss von CdSO₄ und ZnSO₄ in der wässrigen Phase auf die selektive Hydrierung von Benzol untersucht. Mit dem Katalysator 12Ru-La/SBA-15 wurde bei den optimalen Konzentrationen an ZnSO₄ ($c = 0,42 \text{ mol L}^{-1}$) und CdSO₄ ($c = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) eine Ausbeute von 57 % bei einem Umsatz von 82 % erreicht. Die Verwendung der einzelnen Additive führte zu deutlich geringeren Ausbeuten; diese erreichten nur 39 % (ZnSO₄) und 28 % (CdSO₄). Durch die Erhöhung der Konzentrationen der Additive sank die Aktivität, wobei die Zugabe von Cadmiumsulfat zu einer stärkeren Abnahme der Aktivität führte. Zur Bestimmung der Wirkungsweise der beiden Additive wurden die Bildungsenthalpien der Komplexe von Zn²⁺ und Cd²⁺ mit Benzol und Cyclohexen mittels Dichte-Funktional-Theorie berechnet. Diese war für die Komplexe mit Zn²⁺ um 125 kJ mol⁻¹ bis 210 kJ mol⁻¹ negativer als die mit Cd²⁺, also binden Zn²⁺-Ionen stärker an Benzol und Cyclohexen als Cd²⁺-Ionen. Aus diesen Berechnungen und den experimentellen Ergebnissen folgerten die Autoren, dass Cadmiumsulfat die Katalysatoroberfläche direkt modifiziert, in dem es durch Adsorption an den Aktivzentren die Adsorption von Cyclohexen stärker verhindert als die von Benzol. Zinksulfat stabilisiert Cyclohexen in der wässrigen Phase durch Komplexbildung, wodurch die Desorption begünstigt und die Readsorption verhindert wird. Als Bestätigung dieser Theorie wurde die adsorbierte Menge an Cd²⁺ und Zn²⁺ auf dem Katalysator bestimmt, die nach sechsmaligem Waschen noch vorhanden war. Mehr als 10 % des eingesetzten Cadmiums verblieben auf dem Katalysator, während weniger als 1 % des Zinks detektiert werden konnten. Außerdem führte eine Erhöhung der CdSO₄-Konzentration zu einem viel stärkeren Aktivitätsverlust als bei ZnSO₄, was auch für eine direkte Modifizierung der Aktivzentren spricht.

Neben Lanthan und Barium hatte auch Cer als Zweitmetall⁴³ einen positiven Effekt auf den Katalysator 12Ru/SBA-15 in der selektiven Hydrierung von Benzol unter Verwendung einer wässrigen ZnSO₄-Lösung, da die Ausbeute von 25 % auf 45 % stieg. Aus XRD- und TEM-Analyse ging hervor, dass sehr fein verteiltes Ruthenium vorlag, welches auf die hohe BET-Oberfläche des SBA-15-Trägers zurückgeführt wurde. Mittels TPR konnten zwei Reduktionspeaks für Ruthenium bestimmt werden; diese zeigten den Übergang von RuCl₃ zu Ru und RuO₂ zu Ru an. Die Reduktionspeaks wurden durch größeren Cer-Anteil zu höheren Temperaturen verschoben, wofür eine stärkere Wechselwirkung von Ru und Ce verantwortlich ist. Mittels XPS wurde nur metallisches Ruthenium beobachtet und für Cer wurden mehrere Ce³⁺-Spezies detektiert, die eine um 0,3 eV höhere Bindungsenergie aufwiesen; dies deutet auf Elektronendonoreffekte von Cer auf Ruthenium hin. Nach Meinung der Autoren blockiert Cer die aktivsten Ru-Zentren, wodurch die Aktivität der Katalysatoren gesenkt wird. Der Elektronentransfer führte zu einem dazu, dass an der Cer-(III)-Spezies Wasser stärker adsorbieren konnte, wodurch eine stabilere Wasserschicht erzeugt wurde. Zum anderen zeigte sich, dass Ruthenium elektronenreicher war, wodurch die Desorption von Cyclohexen begünstigt wurde. Durch die Erhöhung der Zinksulfatkonzentration von 0,14 mol L⁻¹ auf 0,42 mol L⁻¹ konnte die Ausbeute auf 54 % bei einem Umsatz von 84 % gesteigert werden, was durch die zuvor genannten Gründe der verbesserten Stabilisierung des Cyclohexens erklärt wurde.

C. Fan et al.⁴⁴ untersuchten die selektive Hydrierung von Benzol an Ru(0001) mittels Dichtefunktional-Theorie und aus ihren Berechnungen ging hervor, dass Cyclohexen das stabilste Intermediat der Hydrierung ist. Desweiteren konnte gezeigt werden, dass der Mechanismus einer schrittweisen Hydrierung folgt und somit dem Horiuti-Polanyi-Mechanismus entspricht. Durch eine höhere Bedeckung der Ru-Oberfläche mit Wasserstoff wird die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen begünstigt, da die Aktivierungsenergie des Übergangszustandes dieser Reaktion sank. Allerdings ist die Folgehydrierung zu Cyclohexan deutlich energetisch günstiger, weshalb die Selektivität zu Cyclohexen immer sinkt.

2011 verwendeten H. Liu et al.⁴⁵ den Katalysator 3Ru/ZnO-ZrO_x(OH)_y in der selektiven Hydrierung von Benzol und erreichten ohne weitere Additive in der wässrigen Phase eine Ausbeute von 56 % bei einem Umsatz von 78 %. Die Variation des Wasserstoffdrucks zeigte ein Ausbeutemaximum bei 40 bar, welches durch die größere Abhängigkeit der Benzolhydrierung vom Wasserstoffdruck als die Cyclohexenhydrierung erklärt wurde, während bei höheren Drücken die Folgereaktion aufgrund des Wasserstoffüberschusses am Katalysator begünstigt wird. Das Ausbeutemaximum der Temperaturvariation bei 150 °C konnte auf die größere Cyclohexenlöslichkeit in Wasser bei höheren Temperaturen zurückgeführt werden. In der Charakterisierung des Katalysators wurde metallisches Ruthenium beobachtet, während Zink und Zirkon oxidiert vorlagen. Außerdem konnte mittels TEM gezeigt werden, dass die Zr-Spezies die Rutheniumpartikel bedeckt. Nach Meinung der Autoren begünstigen die Hydroxylgruppen des Trägers die Ausbildung

einer stabilen Wasserschicht, welche die Adsorption des Cyclohexens verhindert. Des Weiteren führt die Wechselwirkung der Hydroxylgruppen mit Cyclohexen zu einer Schwächung der Wechselwirkung zwischen Cyclohexen und Ruthenium, wodurch die Folgehydrierung benachteiligt wird. Allerdings konnte dieses Katalysatorsystem nicht wiederverwendet werden, was auf ein Leaching der Zink- und/oder Zirkonspezies in die wässrige Phase schließen lässt, wodurch das Katalysatorsystem wieder Additive enthalten und die Wirkungsweise den oben beschriebenen Systemen entsprechen würde.

Basierend auf den Arbeiten von Nagahara et al.²¹ erhöhten Zhou et al.⁴⁶ die Menge an Ruthenium und Zirkonoxid auf das Vierfache und erreichten unter Verwendung von Mangan im Zn-Ru-Katalysator eine Ausbeute von 60 % bei einem Umsatz von 90 %. Im Vergleich zu den Katalysatoren, die nur ein Zweitmetall enthielten (Ru-Zn und Ru-Mn), besaß der Ru-Zn-Mn-0,3-Katalysator ($Mn/Zn = 0,3$) eine größere BET-Oberfläche und ein größeres Porenvolumen sowie die kleinsten Ru-Kristallite mit $d_{Ru} = 3,8$ nm im Vergleich zu $d_{Ru} = 4,0$ nm für Ru-Zn und $d_{Ru} = 4,7$ nm für Ru-Mn. Auch das Reduktionsverhalten der Katalysatoren unterschied sich, da für Ru-Zn zwei Peaks bei der temperatur-programmierten Reduktion erhalten wurden, die für die Reduktion von $RuCl_3$ und RuO_2 verantwortlich waren, während die Katalysatoren mit Mangan nur den Reduktionspeak für RuO_2 aufwiesen, da Mangan das Chlorid bindet. Die Verschiebung zu einer niedrigeren Reduktionstemperatur von 82 °C für Ru-Zn-Mn-0,3 deutet auf eine schwächere Wechselwirkung zwischen Ruthenium und den Zweitmetallen hin. Die Variation der Reduktionstemperatur zwischen 110 °C und 150 °C führte zu einer steigenden Aktivität der Katalysatoren bei ähnlicher Selektivität, während die Aktivität des Katalysators, der bei 170 °C reduziert wurde, drastisch niedriger war. Während die Ru-Kristallitgrößen bei Reduktionstemperaturen bis 150 °C annähernd gleich waren ($d_{Ru} = 3,5-3,8$ nm), führte die Reduktion bei 170 °C zu einer Agglomeration der Rutheniumpartikel ($d_{Ru} = 7,4$ nm), wodurch die geringere Aktivität des Katalysators erklärt werden konnte. Der Einsatz von 0,5 g NaOH, zusätzlich zu 45,7 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, in der wässrigen Phase führte zu einer Ausbeutensteigerung von 52 % auf 56 %, obwohl die Aktivität des Katalysators deutlich sank. Die positive Wirkung der Base auf die Selektivität zu Cyclohexen erklärten die Autoren in Übereinstimmung zu den zuvor beschriebenen Arbeiten durch die Bildung von $Zn(OH)^+$ oder $Zn(OH)_2$, welche an der Katalysatoroberfläche adsorbieren und die aktivsten Ru-Zentren blockieren sowie durch die Adsorption des Na^+ -Ions, welches die Hydrophilie erhöht. Im Vergleich der Katalysatoren Ru-Zn, Ru-Mn und Ru-Zn-Mn-0,3 erreichte der Katalysator Ru-Zn sowohl die niedrigste Aktivität als auch Selektivität, während der Katalysator Ru-Zn-Mn-0,3 eine etwas niedrigere Aktivität als Ru-Mn zeigte. Allerdings erreichte dieser Katalysator die höchste Selektivität, woraus eine Ausbeute an Cyclohexen von 60 % bei einem Umsatz von 90 % resultierte. Der synergetische Effekt der beiden Zweitmetalle führte zu

einer Änderung der Textur des Katalysators und so zu größeren Poren, die den Transport von Cyclohexen erleichterten. Des Weiteren führte die Konkurrenzaddition von Zn und Mn zu einer verbesserten Reduzierbarkeit des Katalysators, wodurch laut Autoren Rutheniumpartikel entstanden, die die Bildung von Cyclohexen favorisierten. Die Stabilität des Katalysators konnte in 9 Zyklen bestätigt werden.

In einer weiteren Arbeit untersuchten Sun et al.⁴⁷ das Zn/Ru-Verhältnis und erreichten eine maximale Ausbeute von 59 % bei einem Umsatz von 84 %. Es wurde ein Vollkatalysator verwendet, der nur aus Ruthenium und Zink als Zweitmetall bestand. Die Variation des Zinkanteils von 0 Ma.-% bis 29 Ma.-% führte zu einer Abnahme der Aktivität mit drastischer Steigerung der Selektivität zu Cyclohexen mit dem oben genannten Maximum der Ausbeute für 8,6Zn-Ru. Allerdings konnten nur hohe Selektivitäten erzielt werden, wenn in der wässrigen Phase große Mengen an Zinksulfat gelöst waren. Aus den XRD-Messungen ergaben sich kleine Ru-Kristallitgrößen von 3,8 nm bis 4,1 nm. ZnO-Reflexe konnten nur für den Katalysator 29,1Zn-Ru bestimmt werden, allerdings wurde für alle Katalysatoren oxidiertes Zink mittels XPS nachgewiesen. Die XRD-Analyse der Katalysatoren nach der Reaktion zeigte einen neuen Reflex, der dem basischen Salz $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden konnte; dieses konnte allerdings erst ab einem Zinkanteil von 9,6 Ma.-% nachgewiesen werden, da es bei niedrigeren Zinkanteilen zu fein verteilt war. Laut Autoren bildet sich dieses Salz aus ZnO und ZnSO_4 an der Katalysatoroberfläche und ist für die stark erhöhte Selektivität im Vergleich zum Versuch ohne ZnSO_4 verantwortlich. Aufgrund der Unlöslichkeit des basischen Salzes kann es leichter an der Katalysatoroberfläche chemisorbieren als ZnSO_4 , was aufgrund der großen Menge an Kristallwasser und Hydroxylgruppen die Hydrophilie des Katalysators erhöht. Außerdem blockiert es selektiv die Aktivzentren, die die Folgehydrierung begünstigen und erhöht durch einen Elektronentransfer zu Ruthenium dessen Elektronendichte, wodurch eine stärkere Abstoßung zwischen Ru-Zentren und Cyclohexen entsteht, die zu einer beschleunigten Desorption führt. Durch diese drei Modifizierungen wird die Bildung von Cyclohexen deutlich begünstigt. Bei einem Zinkanteil von 8,6 Ma.-% entspricht die gebildete Salzmenge annähernd einer Monolage, weshalb dieser Katalysator die besten Ergebnisse erzielte. Durch eine 22-stündige Vorbehandlung konnte die Ausbeute von 52 % auf 59 % unter Verwendung des Katalysators 8,6Zn-Ru gesteigert werden, da durch die Vorbehandlung Wasserstoff auf den aktivsten Zentren adsorbiert und diese daher für Benzol blockiert sind. Außerdem führte die Vorbehandlung zu einer Passivierung und Stabilisierung des Katalysators sowie zu einer Stabilisierung des basischen Salzes $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, da dieses stärker adsorbiert wird. Des Weiteren wurde die Stabilität des Katalysators untersucht und mit konstanten Selektivitäten von 80 % bestätigt. Die leicht sinkende Aktivität der Wiederholungsversuche wurde durch den Verlust des Katalysators während der Phasentrennung erklärt.

2012 untersuchten Sun et al.⁴⁸ den Einfluss von Diethanolamin (DEA) in der wässrigen Phase auf das Verhalten des Katalysators 4,9Zn-Ru bei sonst gleichen Bedingungen und konnten so die Ausbeute auf 64 % steigern. Der positive Effekt von Diethanolamin ist nach Meinung der Autoren auf die erleichterte Bildung des Salzes $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zurückzuführen, da DEA als Base wirkt und so Hydroxylionen freisetzt, die mit Zinksulfat in der wässrigen Phase reagieren. Die Variation der Menge an Diethanolamin zwischen 0 g und 0,4 g führte zu einer Abnahme der Aktivität bei steigender Additivmenge, während die Selektivität stark anstieg. Hieraus ergab sich für $m(\text{DEA}) = 0,3 \text{ g}$ die höchste Ausbeute von 59 % bei einem Umsatz von 78 %, während bei höherer Diethanolaminmenge die Ausbeute drastisch auf 41 % sank. Die Autoren erklärten die verbesserte Selektivität des Katalysators durch einen synergetischen Effekt von $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Diethanolaminsulfat, die in der zuvor beschriebenen Weise die Selektivität zu Cyclohexen steigern können. Bei einer zu großen Menge an gebildetem Salz wurden zu viele Aktivzentren blockiert, wodurch der Umsatz sank. In den Recyclingversuchen konnte die Ausbeute auf 64 % erhöht werden, wofür allerdings keine Erklärung gegeben wurde.

Durch die Verwendung von Polyethylenglykol mit einer Molmasse von 10000 g mol^{-1} (PEG-10000) statt Diethanolamin konnten Sun et al.⁴⁹ eine Ausbeute von 65 % bei einem Umsatz von 82 % in der selektiven Hydrierung von Benzol an 2,8Zn-Ru erreichen. Der Einsatz verschiedener Alkohole wie Ethanol, Glycerol und PEG wurde untersucht und vor allem PEG-10000 erhöhte die Selektivität zu Cyclohexen. Polyethylenglykol begünstigt einerseits die Adsorption von Zn^{2+} -Ionen aus der wässrigen Phase an den Katalysator, da das Zn/Ru-Verhältnis nach der Reaktion im Vergleich zum Experiment ohne PEG von 0,26 auf 0,39 anstieg. Andererseits fördert es die Stabilisierung von Cyclohexen in der wässrigen Phase, da es über Wasserstoffbrücken ein achtgliedriges Addukt bilden kann, wodurch die Readsorption unterbunden werden konnte. Durch eine 22-stündige Vorbehandlung mit 49,2 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 0,2 g PEG-10000 unter Reaktionsbedingungen ($T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 50 \text{ bar}$) konnte die Ausbeute von 62 % auf 65 % gesteigert werden, was durch die Ausbildung des Zinksalzes $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ vor der Reaktion erklärt wurde. Außerdem konnte gezeigt werden, dass keine Stofftransportlimitierung vorliegt und dass der Katalysator in 6 Wiederholungsversuchen stabil war.

Die Verwendung von Lanthan statt Zink als Zweitmetall wurde 2013 von Sun et al.⁵⁰ untersucht und mit dem Katalysator La-Ru wurde unter Verwendung einer wässrigen ZnSO_4 -Lösung eine Ausbeute an Cyclohexen von 60 % bei einem Umsatz von 90 % erreicht. Durch die Charakterisierung des Katalysators mittels XRD konnte gezeigt werden, dass vor der Reaktion Ruthenium metallisch und Lanthan als $\text{La}(\text{OH})_3$ vorlagen. Allerdings war die Lanthanspezies nach der Reaktion nicht mehr detektierbar. Dies konnte ebenfalls durch die Untersuchung mittels RFA bestätigt werden, während ein steigender Anteil an Zink mit erhöhter eingesetzter Lanthanmenge beobachtet werden konnte. Die Autoren leiteten aus diesen Ergebnissen die Bildung des unlöslichen

Salzes $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ab, das aus der Reaktion der Hydroxidionen des Lanthanhydroxids mit ZnSO_4 in der wässrigen Phase entsteht und an der Katalysatoroberfläche adsorbiert, was durch die XRD-Analyse der Katalysatoren nach der Reaktion bestätigt werden konnte. Als weiterer Hinweis auf die Entstehung dieses Salzes wurde der Nachweis von oxidiertem Zink in den Katalysatoren nach der Reaktion mittels Auger-Spektroskopie angegeben. Da die eingesetzte Menge an Lanthanhydroxid die Bildung des basischen Salzes direkt beeinflusst, kann so die Selektivität der Hydrierung gesteuert werden. Mit steigendem Anteil an Lanthan im Katalysator von 0 bis 0,3 sank die Aktivität des Katalysators, während die Selektivität stark anstieg und für den Katalysator Ru-La(0,14) die höchste Ausbeute von 60 % bei einem Umsatz von 88 % erhalten wurde. Der Effekt des Salzes wurde wie zuvor genannt beschrieben. Aus der Bestimmung der Carberryzahl und des Weisz-Prater-Kriteriums zeigte sich, dass keiner der Reaktanden durch Stofftransport beeinflusst wurde. Auch der Katalysator mit Lanthan als Zweitmetall erwies sich als stabiler Katalysator mit hohen Selektivitäten von mehr als 75 % in 5 Versuchen.

Den Einfluss der Säurestärke des Trägers ZrO_2 untersuchten Zhou et al.,⁵¹ indem sie amorphes (A), monoklines (M) und tetragonales (T) Zirkonoxid mit Ru und B imprägnierten und in der selektiven Hydrierung von Benzol unter Verwendung einer wässrigen ZnSO_4 -Lösung einsetzten. Aus der Pyridin-Adsorption konnte gezeigt werden, dass ZrO_2 -M sowohl Lewis- als auch Brønsted-saure Zentren besaß, während amorphes und tetragonales Zirkonoxid nur Lewis-saure Zentren aufwiesen. Die Anzahl der sauren Zentren der Träger wurde mittels Pyridin-Adsorption und Ammoniak-Desorption bestimmt und ergab, dass tetragonales Zirkonoxid am wenigsten saure Zentren besaß, gefolgt von ZrO_2 -A und ZrO_2 -M. In der selektiven Hydrierung erzielte der mit ZrO_2 -T geträgerte Katalysator sowohl die höchste Selektivität als auch die höchste Ausbeute an Cyclohexen ($Y = 47\%$), während die anderen Katalysatoren nur 39 % (ZrO_2 -A) und 30 % (ZrO_2 -M) erreichten. Allerdings wiesen die verschiedenen Katalysatoren eine annähernd gleiche Turnover-Frequency (TOF) von $4,4\text{--}4,9\text{ s}^{-1}$ auf, wodurch die unterschiedliche Selektivität der Katalysatoren nicht auf die unterschiedlichen BET-Oberflächen oder Dispersitäten der Ru-Partikel zurückgeführt werden konnte. Daher gingen die Autoren davon aus, dass die Anzahl der sauren Zentren direkt die Selektivität des Katalysators beeinflusste. Je niedriger die Anzahl der sauren Zentren im Träger des Katalysators ist, desto mehr Cyclohexen wird gebildet, außerdem könnte auch die Abwesenheit von Brønsted-sauren Zentren zu einer Steigerung der Selektivität führen.

2.3. Zusammenfassung der in der Literatur beschriebenen Katalysatorsysteme

Wie aus den beschriebenen Reaktionssystemen der Literatur ersichtlich ist, kann die selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen nur durch ein komplexes Vierphasensystem, bestehend aus Wasserstoff, organischer und wässriger Phase sowie einem festen Katalysator, realisiert werden.

Aufgrund der Komplexität des Systems und der daraus resultierenden Vielzahl an Möglichkeiten, darauf Einfluss zu nehmen, unterscheiden sich die hier vorgestellten Systeme recht deutlich. Allen gemein ist die Verwendung von Ruthenium als Aktivmetall, da nur dieses so modifiziert werden kann, dass Cyclohexen in größeren Mengen entsteht. Bis auf wenige Ausnahmen hat sich ein Verhältnis der flüssigen Phasen von 1:2 (V (BEN)/V (H₂O)) durchgesetzt und die Reaktion wird bei einer Temperatur von 140 °C bis 160 °C und einem Wasserstoffdruck von 40 bar bis 50 bar durchgeführt. Der Katalysator und das Additiv variieren allerdings, vor allem die eingesetzten Mengen an Ruthenium und Additiv unterscheiden sich deutlich.

In der selektiven Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen ist die Einführung einer wässrigen Phase notwendig, um die Diffusion der Reaktanden herabzusetzen. Dazu ist der Katalysator von einem konstanten Wasserfilm umhüllt, der den Katalysator von der organischen Phase trennt. Die Gründe für die Herabsetzung der Aktivität des Katalysators liegen einerseits in der geringen Löslichkeit von Benzol und Wasserstoff in Wasser und andererseits in einer Konkurrenzadsorption von Wasser, Benzol und Cyclohexen an den Aktivzentren, wodurch diese blockiert sind. Allerdings führt die Verwendung einer wässrigen Phase nicht automatisch zu hohen Selektivitäten und Ausbeuten an Cyclohexen, da nur wenige Katalysatorsysteme ohne den Zusatz von Additiven in der wässrigen Phase Cyclohexen bilden. Die Katalysatoren, die ohne Salzadditive Ausbeuten bis zu 56 % erreichen, sind alle geträgert und enthalten mindestens ein Zweitmetall. Die Katalysatoren 9RuB-2,5Zn/ZrO₂·xH₂O³¹ und 3Ru/ZnO-ZrO_x(OH)_y⁴⁵ erzielten die höchsten Ausbeuten von 46 % und 56 %, allerdings enthalten beide sowohl Zirkon- als auch Zinkionen, die durch Leaching in die wässrige Phase gelangen könnten, wodurch sie dem Salzadditiv der anderen Systeme entsprächen. Die Katalysatoren 0,2Cu-2Ru/SiO₂¹⁹ und 3,8Ru-1,2CoB/γ-Al₂O₃³⁹ erreichten 31 % beziehungsweise 29 %, da aufgrund der Präparation eine hohe Hydrophilie der Katalysatoren und besonders der Träger erzielt wurde. In den anderen Systemen ist immer ein Additiv (hauptsächlich Zinksulfat und Natronlauge) in der wässrigen Phase enthalten, das durch Adsorption an der Katalysatoroberfläche diese hydrophiler werden lässt, wodurch ein stabiler Wasserfilm entsteht, der zu den oben aufgeführten Effekten führt. Laut Odenbrand et al.¹⁷ sinkt mit steigender Natriumhydroxidkonzentration außerdem die Löslichkeit von Wasserstoff, Benzol und Cyclohexen in Wasser nochmals deutlich. Die Erhöhung der Selektivität zu Cyclohexen wird durch den Einsatz von Zinkionen gesteuert. Das Zink adsorbiert je nach Meinung der Autoren in Form von Zinkionen oder Zinksalzen, wie zum Beispiel ZnSO₄·3Zn(OH)₂·7H₂O,⁴⁹ und verändert die Reaktion folgendermaßen: Einerseits blockieren die Zn²⁺-Ionen des Salzes die aktivsten Ru-Zentren, wodurch die Folgehydrierung unterbunden wird und Addukte mit dem entstandenen Cyclohexen gebildet werden, die dieses stabilisieren. Andererseits werden die elektronischen Eigenschaften des Rutheniums durch einen Elektronentransfer verändert, was zu einer schnelleren Desorption des

Intermediats führt. Durch die große Anzahl an Kristallwasser und Hydroxylgruppen in dem unlöslichen Salz wird die Bildung des Wasserfilms um den Katalysator begünstigt und dieser stabilisiert. Im Anhang (Abschnitt 8, Tabelle 12, S. 105) sind die Reaktionsbedingungen der vorgestellten Systeme der Literatur detailliert dargestellt.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Katalysatorsysteme wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine spezifische Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) definiert und nach Gleichung 3 berechnet. Die Raum-Zeit-Ausbeute setzt die entstandene Menge an Cyclohexen ins Verhältnis mit der Reaktionszeit und der eingesetzten Menge an Ruthenium. In Tabelle 1 sind neben der Raum-Zeit-Ausbeute noch die eingesetzten Stoffmengen an Ruthenium und Additiv bezogen auf die Stoffmenge an Benzol angegeben.

Bestimmung der Raum-Zeit-Ausbeute:

$$RZA = \frac{m(CHE)_{Y_{max}}}{m(Ru) \cdot t_{Y_{max}}} [g_{CHE} g_{Ru}^{-1} h^{-1}] \quad \text{(Gleichung 3)}$$

In dieser Tabelle sind nur die Katalysatoren angegeben, bei denen die Berechnung der Raum-Zeit-Ausbeute möglich war. Die RZA sowie die eingesetzten Verhältnisse an Ruthenium und Additiv bezogen auf Benzol variieren sehr stark, und es ist kein Zusammenhang zwischen Katalysator- oder Additivmasse und Raum-Zeit-Ausbeute zu erkennen. Die höchsten Raum-Zeit-Ausbeuten von $1086 g_{CHE} g_{Ru}^{-1} h^{-1}$ beziehungsweise $1051 g_{CHE} g_{Ru}^{-1} h^{-1}$ werden von G. Zhou et al.⁵¹ und G.-Y. Fan et al.³⁹ unter Verwendung von geträgerten Katalysatoren erreicht, wobei diese nicht die höchsten Ausbeuten erzielten ($Y = 47 \% (S = 56 \%)$ beziehungsweise $Y = 29 \% (S = 46 \%)$). Vor allem die besonders kleinen Mengen an Aktivmetall führen zu diesen hohen Werten. Die Katalysatoren von Sun et al.,⁴⁶⁻⁵⁰ mit denen Ausbeuten von 60 % und mehr erhalten wurden, erzielten nur RZA von $88 g_{CHE} g_{Ru}^{-1} h^{-1}$ bis $175 g_{CHE} g_{Ru}^{-1} h^{-1}$; hier zeigt sich der Nachteil der Vollkatalysatoren, die sehr große Mengen an Aktivmetall benötigen. Generell ist zu sagen, dass hohe Raum-Zeit-Ausbeuten nur mit geträgerten Katalysatoren erhalten werden. Auch die Mengen an eingesetztem Aktivmetall und Additiv (Add.) unterscheiden sich deutlich, da etwa bei Sun et al. ein molares BEN/Ru-Verhältnis von 90 notwendig ist, während bei H. Liu⁴⁵ ein Verhältnis von 1400 ausreicht, um eine ähnlich hohe Ausbeute zu erreichen.

Tabelle 1: Darstellung der RZA sowie der BEN/Ru- und BEN/Add.-Verhältnisse der Katalysatorsysteme der Literatur.

Katalysator	Y (CHE) / %	t / min	RZA / $\frac{g_{CHE}}{g_{Ru} \cdot h}$	BEN/Ru	BEN/Add.	Add./Ru
Ru (Drinkard) ¹⁵	33	180	10	112	1	158
Ru (Struijk) ¹²	46	40	128	228	185	1
2Ru/Al ₂ O ₃ (Milone) ²⁶	5	210	83	7117	-	-
5Ru/Al ₂ O ₃ (Suryawanshi) ²⁷	13	90	398	5693	1374	4
7,4Zn-Ru (Nagahara) ²¹	56	60	156	344	9	38
9RuB-2,5Zn/ZrO ₂ ·xH ₂ O (Z. Liu) ³¹	46	55	255	633	-	-
2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO (Hu) ²⁸	34	140	202	1708	14	126
4Ru/Ga ₂ O ₃ -ZnO (Hu) ³⁰	40	120	139	854	14	63
4RuB/Al ₂ O ₃ -H ₂ O (Wang) ³³	40	35	784	1423	40	35
1,1Zn-8Ru/m-ZrO ₂ (Wang) ³⁴	43	25	602	712	40	18
18Ru-0,08La-19B/ZrO ₂ (S. Liu) ³⁶	54	60	97	221	8	28
Ru/SiO ₂ (Ning) ³⁷	42	40	605	1178	9	125
3,8Ru/-1,2CoB/Al ₂ O ₃ (Fan) ³⁹	29	30	1051	2247	-	-
12Ru-La/SBA-15 (J.-L. Liu) ⁴²	57	34	387	474	13	37
3Ru/ZnO-ZrO _x (OH) _y (H. Liu) ⁴⁵	56	185	196	1328	-	-
Ru-Mn-Zn-0,3 (X. Zhou) ⁴⁶	60	20	129	88	9	10
8,6Zn-Ru (Sun) ⁴⁷	59	20	128	89	9	10
4,9Zn-Ru (Sun) ⁴⁸	64	30	88	86	9	9
2,8Zn-Ru (Sun) ⁴⁹	65	15	175	84	9	9
16La-Ru (Sun) ⁵⁰	60	20	132	91	9	10
8Ru-B/ZrO ₂ (G. Zhou) ⁵¹	47	15	1086	712	8	88

Die eingesetzten Mengen an Salzadditiv sind im Vergleich zur eingesetzten Menge an Ruthenium nochmals um einige Größenordnungen höher, da diese bei einem molaren BEN/Additiv-Verhältnis von 10 liegen. Nur die von Struijk et al.¹² und Suryawanshi et al.²⁷ verwendeten Additivmengen sind um 1 bis 2 Größenordnungen kleiner und erreichen trotz allem hohe Selektivitäten zu Cyclohexen. Hieraus ergeben sich zum einen hohe Kosten für das eingesetzte Edelmetall, zum anderen erhebliche Korrosionsprobleme für die Verwendung solcher Mengen an Salzadditiv oder Natronlauge. Für die Nutzung in einer großtechnischen Produktion besteht hier eindeutig noch Forschungsbedarf.

2.4. Kinetische Untersuchung der Hydrierung von Benzol

2.4.1. Beschreibung der Makrokinetik

Im Gegensatz zu homogenen Reaktionen spielen bei heterogen-katalysierten Reaktionen neben der Oberflächenreaktion Sorptions- und Diffusionsprozesse eine wesentliche Rolle. Wie in Abbildung 4 dargestellt, lassen sich 12 verschiedene Teilschritte einer heterogen-katalysierten Reaktion der Form $A + B \rightarrow P$ in einem 3-Phasen-System identifizieren, die sich in eine Makro- und eine Mikrokinetik unterteilen lassen. Unter der Mikrokinetik versteht man die Oberflächenreaktion der Edukte zum Produkt sowie die Adsorption der Edukte und die Desorption der Produkte. Bezogen auf die selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen beschreibt die Mikrokinetik also die Adsorption von Wasserstoff und Benzol an den Rutheniumpartikeln, deren Reaktion zu Cyclohexen sowie die Desorption von Cyclohexen vom Rutheniumpartikel. Die Makrokinetik beschreibt den gesamten Prozess, womit neben der chemischen Reaktion auch noch der innere und äußere Stofftransport impliziert ist.

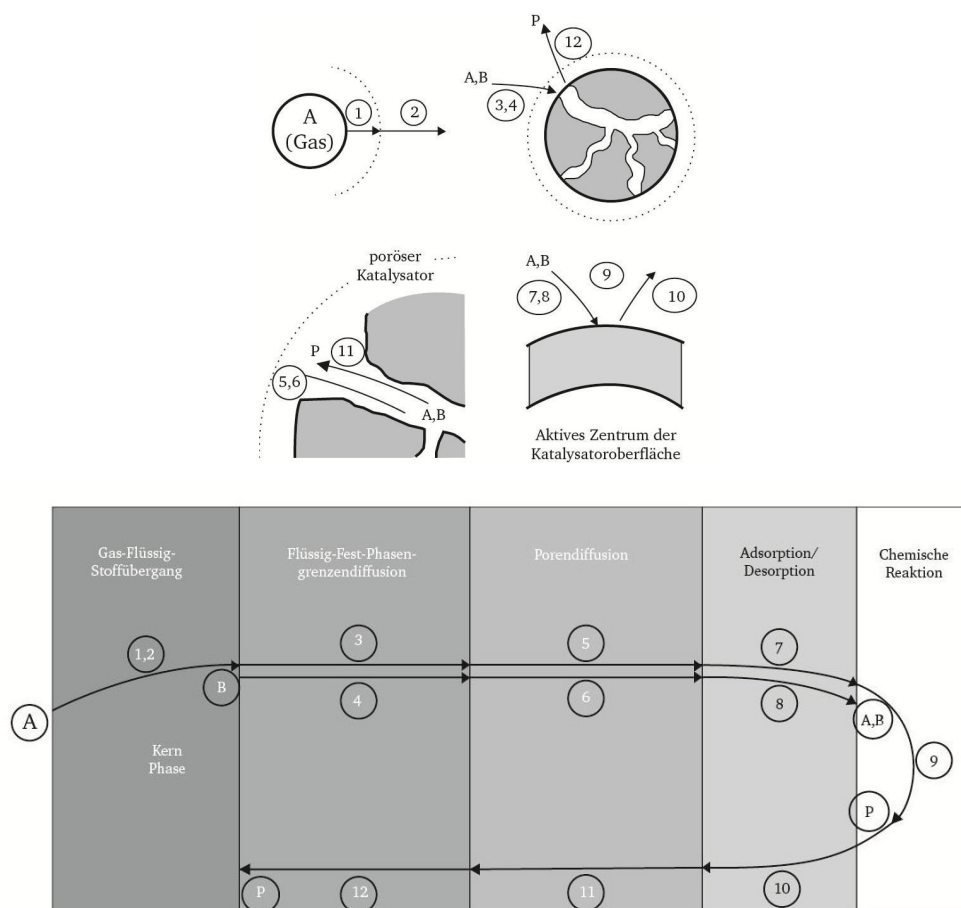


Abbildung 4: Die 12 Teilschritte einer heterogen-katalysierten Reaktion in einem 3-Phasen-System.⁵²

Dieser lässt sich in folgende 3 Teilschritte untergliedern: Der Gas-flüssig-Stoffübergang der gasförmigen Komponente (Wasserstoff), die Film- sowie die Porendiffusion der Edukte und

Produkte. In der selektiven Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen muss noch ein weiterer Stoffübergang beachtet werden, da neben der organischen noch eine wässrige Phase, in der der Katalysator suspendiert ist, vorliegt. Die Edukte müssen also noch die wässrige Phase überwinden, allerdings ist die Diffusion der organischen Komponenten (Benzol, Cyclohexen und Cyclohexan) und des Wasserstoffs aufgrund deren Löslichkeit in Wasser stark begrenzt.⁵³

Die experimentell bestimmbare Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} hängt von vielen Einflussgrößen ab, unter anderem von der Phasengrenzfläche, der Porenstruktur und der Schüttdichte des Katalysators sowie der Transportgeschwindigkeit durch die Diffusionsgrenzschichten. Der am stärksten gehemmte Teilschritt bestimmt die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit und wird auch geschwindigkeitsbestimmender Schritt genannt. Daher muss vor kinetischen Messungen sichergestellt werden, dass die Experimente im kinetisch-kontrollierten Bereich stattfinden, also dass nur die Mikrokinetik die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Betrachtet man den Konzentrations-Zeit-Verlauf entlang einer Katalysatorpore, so kann man aus dem Verhältnis der Reaktions- zur Diffusionsgeschwindigkeit folgende drei Regime unterscheiden:

- a: Filmdiffusionsregime: die Reaktion ist schnell im Vergleich zur Diffusion durch die Filmschicht und zur Diffusion in den Poren.
- b: Porendiffusionsregime: die Reaktion ist schnell im Vergleich zur Diffusion in den Poren, aber langsam im Vergleich zur Filmdiffusion.
- c: Kinetisches Regime: die Reaktion ist langsam im Vergleich zur Diffusion in den Poren oder durch den Gasfilm.⁵³

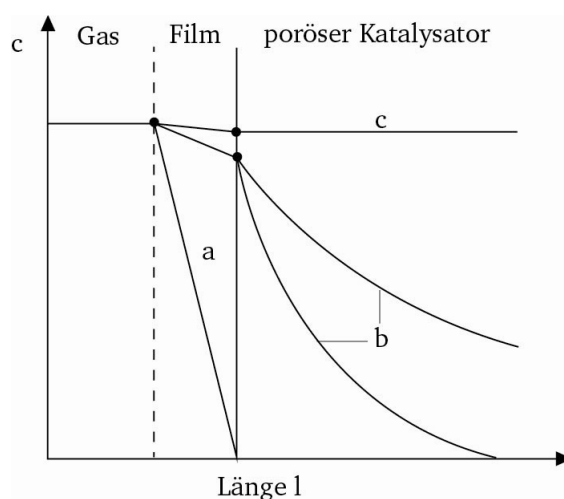


Abbildung 5: Die 3 Gebiete einer heterogen katalysierten Reaktion:
a: Filmdiffusionsregime, b: Porendiffusionsregime, c: kinetisches Regime.

Durch die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie E_A kann der Einfluss des Stofftransports abgeschätzt werden. Generell gilt, dass ab einer Aktivierungsenergie $> 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ eine

Stofftransportlimitierung eher unwahrscheinlich ist. Aus der Auftragung der logarithmierten gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit gegen die reziproke Temperatur kann das vorherrschende Regime bestimmt werden. Wie in Abbildung 6 gezeigt, weist der Wert der Aktivierungsenergie, also die Steigung des Graphen, auf eines der drei Regime hin, da diese für die drei Regime (kinetische Kontrolle, Poren- und Filmdiffusionskontrolle) deutlich voneinander abweichen. Für die genaue Bestimmung der Übergänge der Regime, also der exakten $1/T$ -Werte, muss die Reaktion allerdings über einen großen Temperaturbereich verfolgt werden.

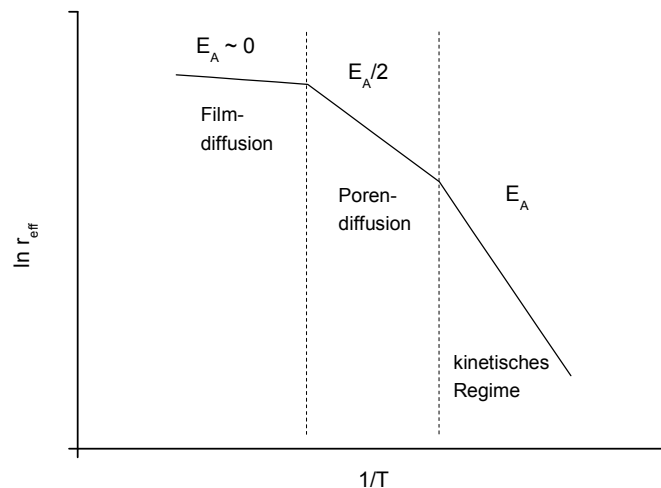


Abbildung 6: Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der reziproken Temperatur (schematisch).⁵⁴

Im kinetischen Regime bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, die dem Arrhenius-Ansatz folgt, während die Reaktionsgeschwindigkeit im Porendiffusionsregime deutlich schwächer mit der Temperatur ansteigt, da nur ein immer kleinerer Teil der Aktivzentren ausgenutzt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit im Filmdiffusionsregime ändert sich bei einer Temperaturerhöhung aufgrund der geringen Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur kaum, wodurch die Edukte schon an der äußeren Katalysatoroberfläche abreagieren.⁵³

2.4.2. Untersuchung auf Film- und Porendiffusionslimitierung

Zur Untersuchung des Einflusses der Filmdiffusion eignet sich die Variation der Strömungsgeschwindigkeit, im Fall eines Batchreaktors also die Rührgeschwindigkeit, wodurch die Dicke der Filmschicht verändert wird. Aus der Auftragung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Rührgeschwindigkeit kann die minimal erforderliche Rührgeschwindigkeit ermittelt werden, ab der die Filmdiffusion keinen Einfluss mehr auf die Reaktion

besitzt. In diesem Fall ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Rührgeschwindigkeit nicht mehr (Abbildung 7).

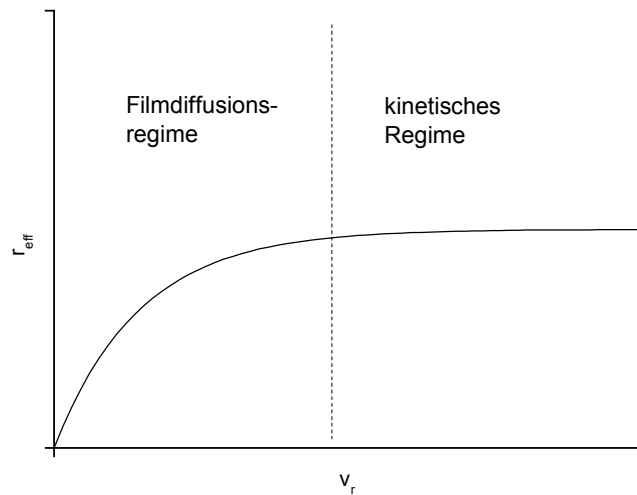


Abbildung 7: Untersuchung der Reaktion auf Filmdiffusionslimitierung.

Über die Berechnung der Carberry-Zahl (Ca) kann ebenfalls bestimmt werden, ob sich das Reaktionssystem im kinetischen oder Filmdiffusionsregime befindet. Die Carberry-Zahl beschreibt das Verhältnis aus effektiver Reaktionsgeschwindigkeit (für die Hydrierung von Benzol: Verbrauchsgeschwindigkeit von Wasserstoff) und maximalem Stofftransport und kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Unterhalb eines Wertes von 0,05 befindet sich die Reaktion im kinetischen Regime, da die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zum Stofftransport so klein ist, dass diese als geschwindigkeitsbestimmend gilt. Bei Werten größer als 0,05 liegt Filmdiffusionslimitierung vor. In den nachfolgenden Gleichungen ist die Berechnung der Ca -Zahl detailliert dargestellt und die verwendeten Variablen und Konstanten werden im Abkürzungsverzeichnis (Abschnitt 8, S. 156 f.) erklärt.

Definition der Carberry-Zahl:⁵⁵

$$Ca = \frac{r_{H_2,obs}}{k_{ls} \cdot A_{ls} \cdot c_{H_2,m}} \quad (\text{Gleichung 1})$$

Bestimmung der Austauschfläche zwischen flüssiger und fester Phase A_{ls} :

$$A_{ls} = \frac{6 \cdot V}{d_K} = \frac{6 \cdot m_K}{d_K \cdot \delta_K} \quad (\text{Gleichung 4})$$

Da durch die Bewegung der Flüssigkeit und des Katalysatorpartikels der Wert für den Stoffübergangskoeffizienten k_{ls} größer wird als der für einen kugelförmigen Katalysatorpartikel, der von einem ruhenden Flüssigkeitsfilm umgeben ist, muss eine Näherung für die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten für einen suspendierten festen Katalysator in einer gerührten Flüssigkeit verwendet werden.

Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten k_{ls} durch die Näherung nach Brian und Hales:⁵⁶

$$k_{ls} = \frac{2 \cdot D_{AB}}{d_K} \left[4 + 1,21 \cdot \left(\frac{g \cdot d_K^3 \cdot (\delta_A - \delta_l)}{18 \cdot \mu_B \cdot D_{AB}} \right)^{\frac{2}{3}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Gleichung 5})$$

Berechnung des Diffusionskoeffizienten D_{AB} des Stoffes A in B durch die Näherung nach Tyn und Cales:⁵⁷

$$D_{AB} = 8,93 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{V_B^{0,267}}{V_A^{0,433}} \cdot \frac{T}{\mu_B} \cdot \left(\frac{\sigma_B}{\sigma_A} \right)^{0,15} \quad (\text{Gleichung 6})$$

Näherung der Oberflächenspannung σ_i :

$$\sigma_i = p_c^{\frac{2}{3}} \cdot T_c^{\frac{1}{3}} \cdot (0,132 \cdot \alpha_c - 0,278) \cdot (1 - T_{br})^{\frac{11}{9}} \quad (\text{Gleichung 7})$$

mit $T_{br} = T_b \cdot T_c^{-1}$

Bestimmung des Korrekturfaktors α_c :

$$\alpha_c = 0,9076 \cdot \left[1 + \frac{T_{br} \cdot \ln \left(\frac{p_c}{1,013 \text{ bar}} \right)}{1 - T_{br}} \right] \quad (\text{Gleichung 8})$$

Der Einfluss der Porendiffusion kann durch die Variation der Korngröße des Katalysators untersucht werden. Durch die Verkleinerung der Katalysatorpartikel wird die Porenlänge verkürzt, wodurch der hemmende Einfluss der Porendiffusion abnimmt. Aus der Auftragung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Korngröße des Katalysators kann der Bereich bestimmt werden, in dem sich die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr ändert, wie in Abbildung 8 dargestellt. Ab dieser Korngröße kann eine Porendiffusionslimitierung ausgeschlossen werden.

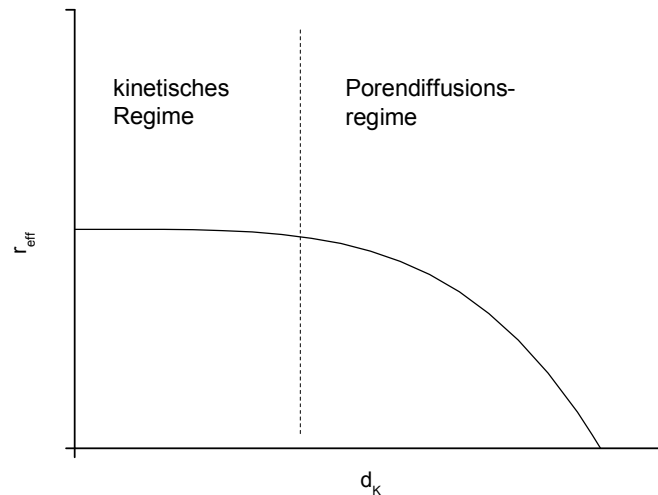


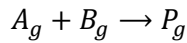
Abbildung 8: Untersuchung der Reaktion auf Porendiffusionslimitierung.

2.4.3. Beschreibung der Mikrokinetik

Die Mikrokinetik beschreibt nur 3 der 12 Teilschritte einer heterogen-katalysierten Reaktion, nämlich nur die Adsorption der Edukte, die chemische Reaktion und die Desorption der Produkte. Falls durch die Untersuchung der Reaktion auf Film- und Porendiffusionslimitierung diese ausgeschlossen werden konnten, befindet sich die Reaktion im kinetischen Regime, also ist die eigentliche chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend. In den nun durchführbaren kinetischen Untersuchungen müssen immer alle 3 Teilschritte beachtet werden, da nur adsorbierte Edukte am Aktivzentrum reagieren können und auch nur durch Desorption der Produkte genügend freie Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen. Aufgrund der Komplexität dieser Sorptionsvorgänge kann die Kinetik selten mit formalkinetischen Ansätzen für Gasphasenreaktionen beschrieben werden, sondern muss durch das Verhältnis aus kinetischem sowie Potentialterm und Adsorptionsterm beschrieben werden. Nach Hougen und Watson lassen sich heterogen-katalysierte Reaktionen nach folgender Gleichung beschreiben:⁵³

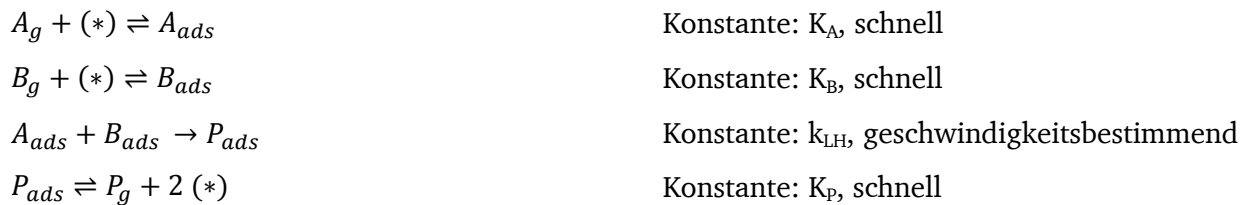
$$r_{eff} = \frac{(\text{kinetischer Term}) \cdot (\text{Potentialterm})}{(\text{Adsorptionsterm})^n} \quad (\text{Gleichung 9})$$

Neben den empirisch bestimmten Kinetikansätzen nach Hougen-Watson⁵⁸ sind die in der heterogenen Katalyse am häufigsten verwendeten Mechanismen die nach Langmuir-Hinshelwood⁵⁹ und Rideal-Eley,⁶⁰ diese werden nachfolgend genauer betrachtet. Es wird die Reaktion zweier gasförmiger Edukte zu einem Produkt betrachtet:



Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

Bei einer Reaktion, die nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus abläuft, adsorbieren beide Edukte A und B aus der Gasphase nicht-dissoziativ an 2 unterschiedlichen Aktivzentren (*) und reagieren zum adsorbierten Produkt P. Dieses desorbiert im letzten Schritt von der Katalysatoroberfläche. Somit ergibt sich folgender Reaktionsmechanismus:



Geht man davon aus, dass die Sorptionsvorgänge viel schneller ablaufen als die chemische Reaktion, wird das Produkt nach folgender Gleichung gebildet:

$$\frac{dp_P}{dt} = k_{LH} \cdot \theta_A \cdot \theta_B \quad (\text{Gleichung 10})$$

Die Bedeckungsgrade der Edukte A und B können über das Adsorptionsgleichgewicht der Komponenten bestimmt werden, woraus sich die Langmuir-Isotherme für eine Mischadsorption ergibt:

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B} \quad (\text{Gleichung 11})$$

$$\theta_B = \frac{K_B \cdot p_B}{1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B} \quad (\text{Gleichung 12})$$

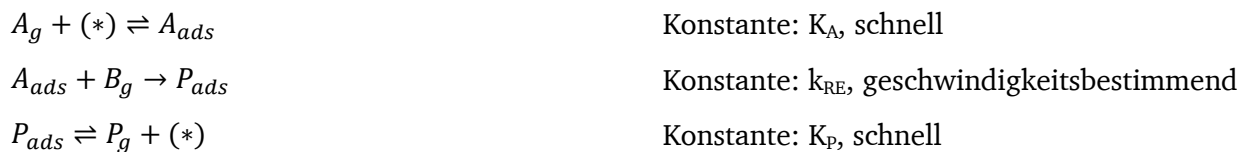
Durch Substitution der Bedeckungsgrade erhält man folgendes Geschwindigkeitsgesetz für eine heterogen-katalysierte Reaktion mit 2 Edukten, die nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus abläuft:

$$\frac{dp_P}{dt} = k_{LH} \cdot \frac{K_A \cdot p_A \cdot K_B \cdot p_B}{(1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B)^2} \quad (\text{Gleichung 13})$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht ein Maximum, wenn beide Edukte genauso häufig adsorbiert sind, also bei $\theta_A = \theta_B$, da bei diesem Verhältnis die Aktivzentren komplett ausgenutzt werden können.⁵³

Rideal-Eley-Mechanismus

Im Unterschied zu dem oben vorgestellten Mechanismus adsorbiert beim Rideal-Eley-Mechanismus nur eines der Edukte an einem Aktivzentrum und reagiert anschließend mit dem zweiten Edukt aus der Gasphase zu einem adsorbierten Produkt, welches danach noch desorbiert:



Zur Bestimmung der Kinetik ist der Bedeckungsgrad der Komponente A sowie der Partialdruck der Komponente B entscheidend, wodurch sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz ergibt:

$$\frac{dp_P}{dt} = k_{RE} \cdot \theta_A \cdot p_B \quad (\text{Gleichung 14})$$

Der Bedeckungsgrad von A kann über die Langmuir-Isotherme bei Monoadsorption bestimmt werden, also ergibt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion, die nach dem Rideal-Eley-Mechanismus abläuft:

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A} \quad (\text{Gleichung 15})$$

$$\frac{dp_P}{dt} = k_{RE} \cdot \frac{K_A \cdot p_A \cdot p_B}{1 + K_A \cdot p_A} \quad (\text{Gleichung 16})$$

Durch die Erhöhung des Partialdrucks der Komponente A bei konstanten p_B steigt die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit an und nähert sich einem Grenzwert, analog zur Langmuir-Isothermen.

Nach Abschluss des kinetischen Teils wird nun ein potentielles Additiv vorgestellt. Hierbei handelt es sich um ionische Flüssigkeiten (ILs), die sowohl in der Katalyse als auch in der organischen Synthese durch ihre besonderen Eigenschaften unterschiedlichste Reaktionen positiv beeinflussen. Im nachfolgenden Abschnitt wird eingehend die Modifikation von Katalysatoren mithilfe von ILs beschrieben.

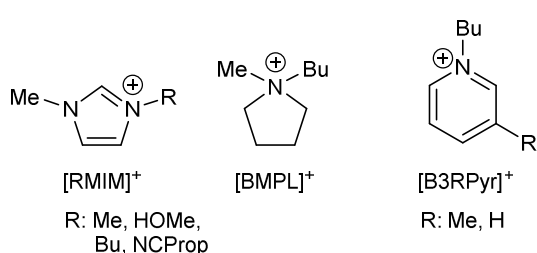
2.5. Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten werden aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften häufig in der akademischen Forschung verwendet und werden mittlerweile sogar in einzelnen industriellen Anwendungen, wie zum Beispiel im BASIL-Prozess der BASF,⁶¹ eingesetzt. So werden die ionischen Flüssigkeiten in der organischen Synthese als Lösungsmittel verwendet, während sich in der heterogenen Katalyse vor allem das SILP- sowie das SCILL-System etabliert haben.⁶²

2.5.1. Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind niedrig-schmelzende organische Salze, die per Definition einen Schmelzpunkt von unter 100 °C besitzen. Häufig sind sie schon bei Raumtemperatur flüssig, dann spricht man von sogenannten RTILs. Diese Salze bestehen meist aus größeren organischen Kationen und aus eher kleineren anorganischen Anionen. Eine Eigenschaft, die alle ILs verbindet, ist der vernachlässigbare Dampfdruck, was bedeutet, dass sie praktisch nicht verdampft werden können. Dieser Eigenschaft verdanken die ionischen Flüssigkeiten ihren „grünen“ Ruf, da sie als Lösungsmittel einfach abgetrennt werden können, allerdings ist über ihre Toxizität sehr wenig bekannt. Eine weitere gemeinsame Eigenschaft ist die große thermische Stabilität der ILs, die einen Einsatz bei hohen Reaktionstemperaturen zulässt. Die anderen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten wie Viskosität oder Löslichkeit in wässriger oder organischer Phase sind variabel über die Kombination der Kationen und Anionen einstellbar. Hieraus folgt eine einfache Möglichkeit der Synthese maßgeschneiderter Chemikalien für praktisch jede Anwendung, woraus die große Verbreitung von ionischen Flüssigkeiten in der Forschung resultiert.⁶³

Kationen:



Anionen:

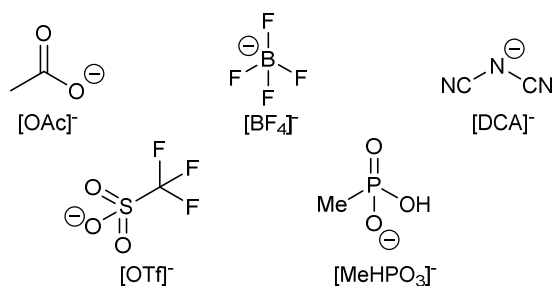


Abbildung 9: Verwendete ionische Flüssigkeiten, unterteilt in Kationen und Anionen.

In Abbildung 9 sind die in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten dargestellt. Es handelt sich dabei nur um wasserlösliche ILs, um keine fünfte Phase in das Reaktionssystem einzuführen.

2.5.2. Verwendung von ionischen Flüssigkeiten in der heterogenen Katalyse

In der heterogenen Katalyse konzentriert sich der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten auf drei Systeme: die SILP-Katalyse (Supported Ionic Liquid Phase), das SCILL-System (Solid Catalyst with an Ionic Liquid Layer) sowie Metallnanopartikel, die durch ionische Flüssigkeiten stabilisiert werden. Im folgenden Abschnitt werden die ersten zwei Systeme detailliert vorgestellt.

2002 beziehungsweise 2003 entwickelten Mehnert et al.⁶⁴ und Wasserscheid et al.⁶⁵ das neuartige SILP-Katalysatorsystem. Dieses besteht aus einem Metallkomplex, der in einer ionischen Flüssigkeit gelöst ist, während diese ionische Flüssigkeit homogen auf einem inerten Träger verteilt ist (Abbildung 10). Diese Katalysatoren werden hauptsächlich in der Hydroformylierung in der Gasphase eingesetzt, haben aber bereits auch in vielen anderen Reaktionen, wie der Wassergas-Shift-Reaktion⁶⁶ oder der Friedel-Crafts-Reaktion,⁶⁷ ihren Einsatz gefunden. Das SILP-System verbindet die Vorteile der homogenen Katalyse (hohe Aktivität und Selektivität) mit denen der heterogenen Katalyse (hohe Langzeitstabilität und einfache Abtrennung der Produkte vom Katalysator). Durch die Reduktion der benötigten IL-Menge auf ein Minimum werden die Kosten des Katalysatorsystems drastisch gesenkt und außerdem die Stofftransportlimitierung umgangen.

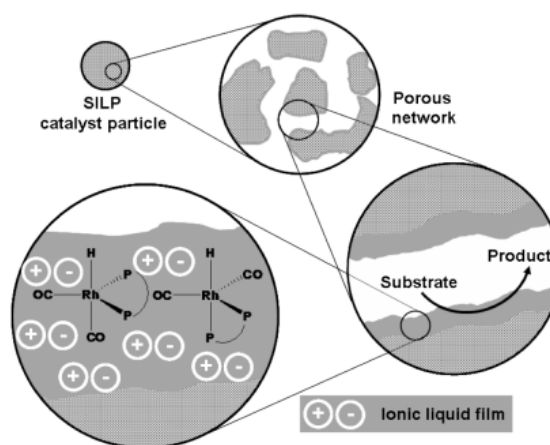
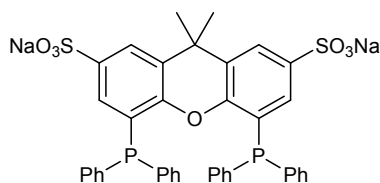


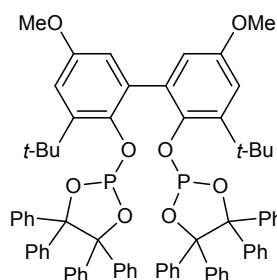
Abbildung 10: Schematische Darstellung eines SILP-Katalysators.⁶⁸

Wasserscheid et al.⁶⁵ untersuchten die Hydroformylierung von Propen zu *n*-Butanal. Mit dem SILP-System, das aus einem Rhodium-Sulfoxantphos-Komplex bestand, der in auf Siliciumoxid geträgtem 1-Butyl-3-methylimidazolium-octylsulfat ([BMIM][OctSO₄]) gelöst war, konnte eine Turnover-Frequency (TOF) von 37 h⁻¹ und eine ausgezeichnete Selektivität von 96 % erreicht werden (Abbildung 11).

Liganden:



Sulfoxantphos-Ligand



Diphosphit-Ligand

Ionische Flüssigkeiten:

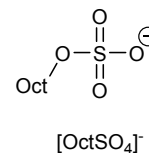
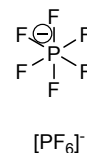
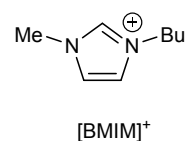


Abbildung 11: Liganden und ionische Flüssigkeiten des SILP-Systems.

Das Katalysatorsystem hängt stark vom Ligand/Rhodium-Verhältnis ab, da bei einem Verhältnis von 2,5 sowohl die Aktivität als auch die Selektivität zum gewünschten *n*-Aldehyd drastisch sinken. Grund hierfür ist, dass bei diesem Verhältnis das Aktivmetall als „oberflächengebundener ligandenfreier Komplex“ vorliegt und eine Verringerung der Wasserstoff- und Kohlenmonoxidlöslichkeit die Aktivität herabsetzt. Bei einem L/Rh-Verhältnis von 10 wird die aktive Spezies [HRh(L)(CO)₂] gebildet und die hohe Aktivität und Selektivität erreicht. Der Nachteil des Systems ist die Desaktivierung des Katalysators aufgrund einer Wechselwirkung von Ligand und Trägermaterial.

Durch eine vor der Reaktion durchgeführte Calcinierung des Trägers konnte die Desaktivierung des Katalysators unterbunden und hierdurch die Stabilität des Katalysators auf eine Time-on-stream (TOS) von 200 h erhöht werden. Diese Vorbehandlung führt zu einer partiellen Dehydroxylierung der Silanolgruppen an der Oberfläche des Trägers, wodurch die Wechselwirkung der Liganden mit diesen funktionellen Gruppen unterbunden werden kann. Dies konnte auch durch eine Verringerung des L/Rh-Verhältnisses von 10 auf 2,5 bestätigt werden, da so die TOS auf unter 15 h sank, was bedeutet, dass eine bestimmte Mindestmenge an Ligand erforderlich ist, um den aktiven Komplex zu stabilisieren. Mittels FT-IR konnte gezeigt werden, dass aus dem aktiven monomeren Rhodiumkomplex ein inaktives Dimer entsteht, wenn die Ligandenmenge aufgrund der eingesetzten Menge, beziehungsweise der Wechselwirkung mit unbehandeltem Träger zu gering wurde.⁶⁹

Mit einem ähnlichen SILP-Katalysatorsystem wurden in der Hydroformylierung von 1-Buten zu *n*-Pentanal exzellente Aktivitäten (TOF = 563 h⁻¹) und Selektivitäten (bis zu 99,9 %) erreicht. Der Grund für die 2,5-fache Aktivität der Hydroformylierung von 1-Buten im Vergleich zu dem Referenzexperiment mit Propen als Ausgangsstoff liegt in der besseren Löslichkeit von 1-Buten in der verwendeten ionischen Flüssigkeit [BMIM][OctSO₄] um einen Faktor von 2,4, was genau dem Verhältnis der Aktivitäten entspricht.⁷⁰

Zur Entwicklung eines Hydroformylierungs-Prozesses, der den technischen Anforderungen der chemischen Industrie entspricht, musste der Feed der Reaktion angepasst werden, da in industriellen Prozessen kein reines Buten verwendet wird. Hierfür wurde der C₄-Schnitt Raffinat II verwendet, der aus einer Mischung aus Butan, den Butenen und Butadien besteht. Mit dem oben beschriebenen SILP-System konnte auch hier die Hydroformylierung zu 1-Pentanal erfolgreich durchgeführt werden. Durch die Verwendung eines neuartigen Diphosphit-Liganden (Abbildung 11) konnte zudem die Isomerisierung des 2-Butens ermöglicht werden, wodurch hervorragende Selektivitäten zum gewünschten *n*-Aldehyd von bis zu 99,5 % erzielt werden konnten; außerdem wurden keine unerwünschten Nebenreaktionen des Butans oder Butadiens beobachtet. Durch die Trocknung des Feeds vor der Reaktion und die Entfernung der während der Reaktion entstehenden Phosphorsäure durch Säurefänger konnte die Desaktivierung des Katalysators unterbunden und während einer TOS von 800 h eine TOF von 410 h⁻¹ erreicht werden. Die Änderung der Reaktionsbedingungen auf eine Temperatur von 120 °C und einen Druck von 25 bar führte zu einer TOF von 3600 h⁻¹ bei gleichbleibender Selektivität, woraus eine Raum-Zeit-Ausbeute von 850 kg m³ h⁻¹ resultierte. Somit übertrifft dieses Katalysatorsystem die in der Industrie verwendeten homogenen Katalysatoren.⁷¹

Das SCILL-System wurde 2007 von Kernchen et al.⁷² vorgestellt. Hierbei handelt es sich um einen heterogenen Trägerkatalysator, auf dem eine dünne Schicht ionischer Flüssigkeit aufgebracht ist. Durch die Modifizierung des Katalysators mit der IL kann die Selektivität der Reaktion stark verändert werden.

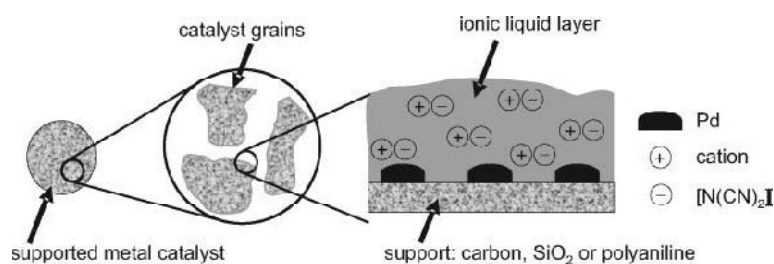


Abbildung 12: Schematische Darstellung des SCILL-Systems.⁷³

Kernchen et al. untersuchten die Selektivhydrierung von Cyclooctadien zu Cycloocten und konnten die Ausbeute des Zwischenproduktes von 36 % auf 70 % steigern, wenn sie den verwendeten Nickelkatalysator mit [BMIM][OctSO₄] modifizierten. Die Wirkungsweise der Modifizierung des Katalysators durch die ionische Flüssigkeit wurde durch einen „physikalischen Lösemitteleffekt“ sowie einen „co-katalytischen Effekt“ hervorgerufen. Der „physikalische Lösemitteleffekt“ führt aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten von Cyclooctadien und Cycloocten in der ionischen Flüssigkeit zu einer Änderung der Konzentration der Edukte an den katalytischen Zentren, wodurch die Folgehydrierung von Cycloocten unterdrückt wird, da dieses schlechter in der IL löslich ist und

daher eher desorbiert. Allerdings reicht dieser Effekt nicht aus, um die stark gestiegene Ausbeute an Cycloocten zu erklären, da der reine „physikalische Lösemitteleffekt“ nur zu einer Ausbeutensteigerung auf 39 % führen würde. Die ionische Flüssigkeit muss also auch die katalytischen Zentren direkt beeinflussen, vergleichbar mit einem Liganden- oder Ensembleffekt, wie sie auch durch die Modifizierung von Katalysatoren durch Zweitmetalle bekannt sind.

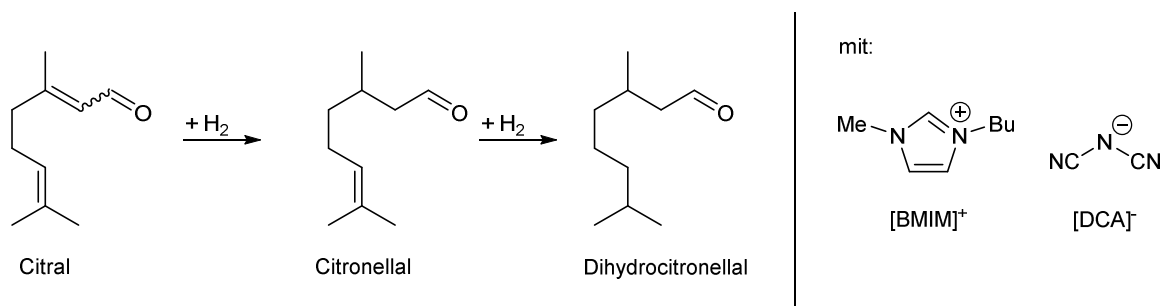


Abbildung 13: Selektivhydrierung von Citral zu Citronellal.

Arras et al.^{73, 74} untersuchten die Selektivhydrierung von Citral zu Citronellal. Während der unmodifizierte Pd/C-Katalysator nur eine Ausbeute von 50 % erreichte, konnte durch die Beladung des Katalysators mit 50 Ma.-% [BMIM][DCA] eine quantitative Umsetzung zu Citronellal erreicht werden (Abbildung 13). Die ionische Flüssigkeit verhinderte die Folgehydrierung zu Dihydrocitronellal vollständig und stabilisierte so das gewünschte Zwischenprodukt. Durch die Modifizierung des Katalysators mit der IL sank die Menge an adsorbiertem Wasserstoff am Katalysator, wodurch die Folgehydrierung unterbunden wird. Mittels XPS-Analyse konnte gezeigt werden, dass das Palladium teilweise oxidiert vorliegt, wodurch sich die Wirkungsweise der ionischen Flüssigkeit als Ligandeneffekt beschreiben lässt.⁷⁵ Weitere Vorteile dieses Katalysatorsystems sind, dass zum einen durch die Adsorption der IL-Schicht an den Katalysator keine Trennungsprobleme der organischen Phase und der ionischen Flüssigkeit entstehen und zum anderen aufgrund der geringen Schichtdicke der IL auch Stofftransportlimitierungen vermieden werden.

Die variabel einstellbaren Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten sowie deren Verwendung in den oben genannten Reaktionen, die die Ausbeuten drastisch steigerten, machen die ionischen Flüssigkeiten zu einem interessanten Additiv. Der Einsatz der ILs in der Hydrierung von Benzol könnte die Selektivität durch Änderung der Diffusionsprozesse oder der Eigenschaften des Katalysators in Richtung des Intermediats verändern und so zu hohen Ausbeuten führen.

3 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Promotion soll ein innovatives Katalysatorsystem für die selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen entwickelt werden, das den Anforderungen der grünen Chemie genügt. Vor allem soll die Reduktion der notwendigen Mengen an Edelmetall und Additiven erreicht werden, da hier das größte Entwicklungspotential der in der Literatur behandelten Systeme liegt. Die Katalysatorsysteme erfordern zu große Mengen an Ruthenium und Salzfracht, weshalb diese zu kostenintensiv sind sowie Korrosions- und Abwasserprobleme verursachen. Daher konnte die industrielle Umsetzung der selektiven Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen, abgesehen von der Pilotanlage von *Asahi Chem. Corp.*, bisher nicht realisiert werden.

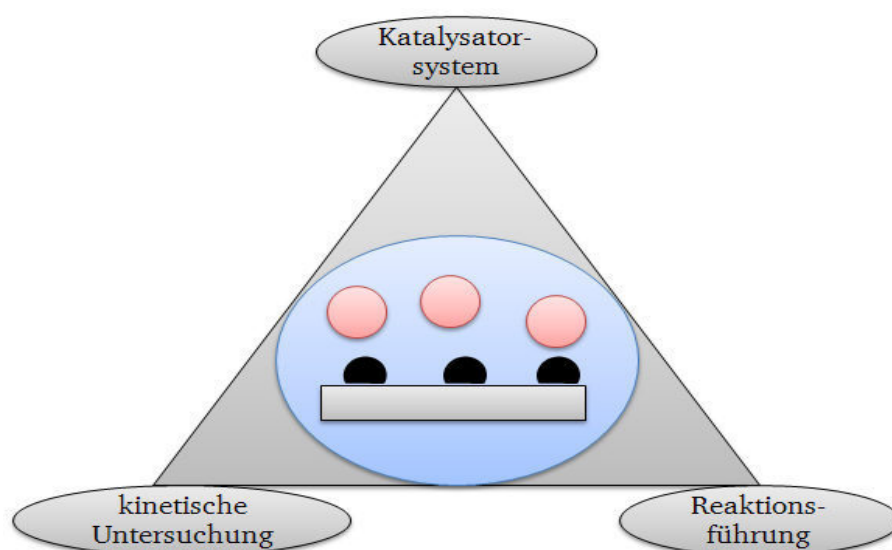


Abbildung 14: Zielstellung der Arbeit.

Ausgehend von Ruthenium als Aktivmetall soll ein geeigneter geträgerter Katalysator entwickelt werden, der sich sowohl durch hohe Aktivität und Selektivität als auch durch eine einfache Präparationsmethode auszeichnet. In der Variation der Katalysatoren soll der Anteil an Aktivmetall sowie der Einfluss verschiedener Trägermaterialien untersucht werden. Statt der in der Literatur verwendeten Salzadditive und Zweitmetalle sollen hier nur ionische Flüssigkeiten als Additiv im ppm-Bereich eingesetzt werden, da diese für die selektive Hydrierung von Benzol nur unzureichend untersucht wurden. Um den Einfluss der Variablen Aktivmetall, Träger und Additiv genauer erfassen zu können, sollen die Katalysatoren mit geeigneten Charakterisierungsmethoden analysiert werden. In der Folge soll die Wirkungsweise des Katalysatorsystems in der selektiven Hydrierung von Benzol aufgeklärt werden.

Basierend auf einem geeigneten Katalysatorsystem soll der Einfluss der Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel Temperatur und Druck, untersucht und anschließend optimiert werden. Außerdem ist

eine Untersuchung der Stabilität von großer Wichtigkeit, was über Recyclingversuche erreicht werden soll. Nach der Untersuchung auf Stofftransportlimitierung durch Film- und Porendiffusion soll die Kinetik der Reaktion untersucht und modelliert werden, da in der Literatur sehr unterschiedliche Meinungen und Erklärungen zur Wirkungsweise der Katalysatorsysteme, besonders im Hinblick auf das vorherrschende Regime und die daraus resultierenden Auswirkungen auf Aktivität und Selektivität vorliegen.

4 Experimenteller Teil

4.1. Chemikalien und Gase

Wasserstoff und Argon mit einer Reinheit von 99,999 % wurden von der Firma *Linde*[®] erworben. Die verwendeten Chemikalien für die Präparation und die Hydrierversuche sind im Anhang (Tabelle 13 bis Tabelle 15, Abschnitt 8, S. 106-107) dargestellt. Die auf Aluminiumoxid geträgerten Katalysatoren 0,8Ru/Al₂O₃ (CAS: 7440-18-8) und 2,3Ru/Al₂O₃ (Artikelnummer: 8903-00, Chargennummer: 78181) wurden von *Alfa Aesar*[®] beziehungsweise *Koch Light Laboratories*[®] erworben.

4.2. Präparation der Katalysatoren

In der vorliegenden Arbeit wurden nur Katalysatoren mit Ruthenium als Aktivmetall verwendet. Als Trägermaterialien dienten Aluminium- und Lanthanoxid sowie ein selbstpräpariertes Mischoxid, bestehend aus Lanthanoxid und Zinkoxid. Die Katalysatoren wurden entsprechend der Literaturvorschriften nach Mitsui und Fukuoka²⁰ sowie Hu und Chen³⁰ präpariert. Es wurden weitere Katalysatoren mittels *Incipient-wetness*-Imprägnierung hergestellt. Zum Vergleich mit der Literatur wurde der Katalysator von Sun et al.⁴⁸ präpariert. Die einzelnen Präparationsvorschriften sind nachfolgend detailliert angegeben.

4.2.1. *Incipient-wetness*-Imprägnierung

Das Porenvolumen des γ -Aluminiumoxids wurde mit Wasser bestimmt. Auf dieser Grundlage wurde die benötigte Menge an Ru(NO)(NO₃)₃ in dem entsprechenden Wasservolumen gelöst und mittels *Incipient-wetness*-Imprägnierung auf den Träger aufgebracht. Die Trocknung erfolgt für 15 h bei 100 °C, anschließend wurde reduziert (\uparrow 5 K min⁻¹, 20 °C, 3 h isotherm, 196 mL min⁻¹ H₂). Die hergestellten Katalysatoren sowie die genauen Einwaagen der Vorverbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben:

Tabelle 2: Präparierte Katalysatoren durch *Incipient-wetness*-Imprägnierung.

Katalysator- bezeichnung	Formel	m (Ru(NO)(NO ₃) ₃) / mg	m (Al ₂ O ₃) / g	V (H ₂ O) / mL
FSB32	0,5Ru/Al ₂ O ₃	33,1	1,99	2,8
FSB33	0,4Ru/Al ₂ O ₃	25,2	1,99	2,5
FSB35	0,2Ru/Al ₂ O ₃	12,5	2,00	2,5
FSB36	0,1Ru/Al ₂ O ₃	6,3	2,00	2,5
FSB37	0,6Ru/Al ₂ O ₃	37,7	2,00	2,5
FSB38	0,7Ru/Al ₂ O ₃	44,0	1,99	2,5
FSB39	0,5Ru/Al ₂ O ₃	157,0	9,95	12,5

4.2.2. Präparation nach Mitsui und Fukuoka

Eine bestimmte Menge an $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde in Wasser gelöst und Lanthanoxid zugegeben. Nachdem die Suspension 3 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde der dunkelgrüne Feststoff filtriert und mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff für 15 h bei 100 °C getrocknet und reduziert ($\uparrow 5 \text{ K min}^{-1}$, 400 °C, 3 h isotherm, 86 $\text{mL min}^{-1} \text{ H}_2$). Die präparierten Katalysatoren und die Einwaagen der Vorverbindungen sind in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3: Präparierte Katalysatoren nach Mitsui und Fukuoka.

Katalysator- bezeichnung	Formel	m ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) / mg	m (La_2O_3) / g	V (H_2O) / L
FSB23	1Ru/ La_2O_3	129,4	4,96	0,5
FSB24	2Ru/ La_2O_3	130,5	2,49	0,5
FSB25	5Ru/ La_2O_3	312,0	2,38	1,0
FSB26	1Ru/ La_2O_3	129,4	4,95	0,5
FSB27	1Ru/ La_2O_3	129,8	4,94	0,5
FSB28	1Ru/ La_2O_3	129,6	4,95	0,5
FSB29	1Ru/ Al_2O_3	129,5	4,95	0,5
FSB81	1Ru/ La_2O_3	260,8	9,90	1,0
FSB98	1Ru/ La_2O_3	260,0	9,90	1,0
FSB99	1Ru/ La_2O_3	261,0	9,92	1,0
FSB100	2Ru/ La_2O_3	518,4	9,81	2,0
FSB101	0,05Zn-1Ru/ La_2O_3	259,6/11,0	10,0	1,0
FSB102	5Ru/ La_2O_3	646,7	5,00	2,5
FSB107	1Ru/ La_2O_3	129,4	4,95	0,5
FSB108	1Ru/ La_2O_3	258,8	9,90	1,0
FSB109	1Ru/ La_2O_3	258,2	9,90	1,0
FSB116	1Ru/ La_2O_3	131,2	4,95	0,5
FSB122	1Ru/ La_2O_3	130,2	4,95	0,5
FSB123	1Ru/ La_2O_3	130,3	4,96	0,5
FSB131	1Ru/ La_2O_3	129,2	4,95	0,5

4.2.3. Präparation nach Hu und Cheng

Bei einer Temperatur von 70 °C wurde zu einer wässrigen Lösung aus $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eine gesättigte Na_2CO_3 -Lösung gegeben. Die Vollständigkeit der Fällung wurde durch die Bestimmung des pH-Wertes bestätigt (von sauer nach basisch, pH 11). Nach der Filtration wurde der weiße Feststoff für 15 h bei 100 °C getrocknet und anschließend bei 500 °C calciniert ($\uparrow 10 \text{ K min}^{-1}$, 500 °C, 5 h isotherm, 100 mL min^{-1} Luft).

Anschließend wurde das Porenvolumen des Trägermaterials mit Wasser bestimmt. Auf Grundlage dessen wurde die benötigte Menge an $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in dem entsprechenden Wasservolumen gelöst und mittels *Incipient-wetness*-Imprägnierung auf den Träger aufgebracht. Die Trocknung erfolgte für 15 h bei 100 °C und anschließend wurde der Katalysator reduziert ($\uparrow 5 \text{ K min}^{-1}$, 400 °C, 3 h

isotherm, 86 mL min⁻¹ H₂). Die hergestellten Katalysatoren sowie die genauen Einwaagen der Vorverbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben:

Tabelle 4: Präparierte Katalysatoren nach Hu und Chen.

Katalysator- bezeichnung	Formel	n (La)/ n (Zn)	m (RuCl ₃) / mg	m (La(NO ₃) ₃) / g	m (Zn(NO ₃) ₂) / g	V (H ₂ O) / mL
FSB114	2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	10:1	67,3	6,6	0,5	200
FSB119	2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	10:1	182,1	16,6	1,1	500
FSB120	2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	10:1	206,9	16,6	1,1	500
FSB124	2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	5:1	155,0	9,7	1,3	200
FSB125	2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	1:1	181,0	7,1	4,9	200
FSB126	2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	1:5	207,0	3,0	10,4	200
FSB127	2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	1:10	182,0	1,8	12,2	200
FSB128	2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	10:1	207,0	10,1	0,7	200
FSB129	2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	10:1	202,4	16,6	1,1	500

4.2.4. Präparation nach Sun et al.

In 64,5 mL vollentsalztem Wasser wurden 6,3 g RuCl₃·3H₂O und 4,5 g ZnSO₄·7H₂O gelöst. Zu dieser schwarzen Lösung wurden 64,5 mL einer 20 %-igen NaOH-Lösung gegeben und die Lösung für 6 h bei 80 °C gerührt. Im Anschluss wurde der Feststoff filtriert und der schwarze Rückstand mit 5 %-iger NaOH-Lösung dreimal gewaschen. Die Fällung wurde in 150 mL einer 5 %-igen NaOH-Lösung dispergiert, für 15 h stehen gelassen und anschließend in den Autoklaven zur Reduktion überführt. Die Reduktion erfolgte bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar, einer Temperatur von 150 °C und einer Rührgeschwindigkeit von 800 min⁻¹ für 3 h. Nach Abkühlen des Reaktors wurde der Katalysator dreimal mit 5 %-iger NaOH-Lösung gewaschen, im Anschluss im Vakuum getrocknet und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

4.3. Charakterisierung der Katalysatoren

Zur Charakterisierung der Katalysatoren wurden die nachfolgenden Methoden angewendet:

Zur Bestimmung der Dispersität und der Größe der Rutheniumpartikel wurden die Katalysatoren mittels Wasserstoff-Chemisorption untersucht. Hierfür wurde das Puls-Chemisorptionsgerät *TPDRO 1100* der Firma POROTEC verwendet. Die käuflich erworbenen Katalysatoren wurden zuvor oxidiert (4,5 % O₂ in He (20 mL min⁻¹), β = 10 K min⁻¹, 573 K, 1 h isotherm), reduziert (5,1 % H₂ in Ar (20 mL min⁻¹), β = 5 K min⁻¹, 573 K) und desorbiert (Ar (20 mL min⁻¹), β = 5 K min⁻¹, 573 K, 1 h isotherm). Anschließend wurde die H₂-Pulschemisorption durchgeführt (Ar (20 mL min⁻¹), T = 348 K,⁷⁶ mehrere Pulse mit 5,1 % H₂ in Ar (V_{loop} = 473 μL, Δt = 10 min)). Die Dispersität der Rutheniumpartikel und deren mittlere Partikelgröße wurden unter Annahme sphärischer Partikel nach Gleichung 17 und 18 aus der chemisorbierten Stoffmenge an Wasserstoff bestimmt. Es wurde

eine 1:1-Adsorption der Wasserstoffatome an Ruthenium angenommen. Die Dichte eines Rutheniumatoms, ρ_{Ru} , der Platzbedarf eines Rutheniumatoms auf der Oberfläche, a_{Ru} , sind der Literatur entnommen:⁷⁷

Bestimmung der Ru-Dispersität:

$$D = \frac{N_S}{N_T} = \frac{m_{Probe} \cdot n_{H_2,ads.} \cdot f_{St.}}{\frac{m_{Probe} \cdot w_{Ru}}{M_{Ru}}} \quad (\text{Gleichung 17})$$

mit $f_{St.} = 2$, $M_{Ru} = 101,07 \text{ g mol}^{-1}$

Bestimmung der mittleren Ru-Partikelgröße:

$$d_{Ru} = \frac{6M_{Ru}}{a_{Ru} \cdot \rho_{Ru} \cdot N_A \cdot D} \quad (\text{Gleichung 18})$$

mit $a_{Ru} = 0,0635 \text{ nm}^2$, $\rho_{Ru} = 12,3 \text{ g mol}^{-1}$, $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

An diesem Gerät wurde auch die Temperatur-programmierte-Reduktion (TPR) durchgeführt (5,1 % H_2 in Ar (20 mL min^{-1}), $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$, 573 K). Auch hier war eine Temperatur-programmierte-Oxidation (TPO) vorgeschaltet (4,5 % O_2 in He (20 mL min^{-1}), $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$, 573 K, 1 h isotherm).

Am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock wurden die Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt. Für die Bestimmung der Zusammensetzung wurde ein Varian 715-ES ICP-Emmissionsspektrometer eingesetzt. Die Probe wurde mit Königswasser oder einem Gemisch aus Flusssäure und Königswasser (V (Flusssäure)/V (Königswasser) = 1:1) versetzt. Für die Katalysatoren, die auf Aluminiumoxid geträgert sind, musste das Gemisch aus Königswasser und Flusssäure verwendet werden. Der Aufschluss erfolgte in einem mikrowellenunterstützten Probenvorbereitungssystem „MULTIWAVE“ der Firma Anton Paar/Perkin-Elmer bei $\sim 200^\circ\text{C}$ und $\sim 60 \text{ bar}$ Druck. Die aufgeschlossene Lösung wurde auf 100 mL aufgefüllt und mittels ICP-OES vermessen. Die Messdatenauswertung erfolgte über die Varian 715-ES Software "ICP Expert". Die XPS-Untersuchungen wurde an einem VG ESCALAB 220 iXL-Spektrometer (VG SCIENTIFIC) mit einer $Al_{K\alpha}$ -Röntgenquelle (1486,68 eV) durchgeführt.

In der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Albert an der Technischen Universität Darmstadt wurden die Röntgen-Pulver-Diffraktogramme (XRD) mit einem Pulver-Diffraktometer *Stadi P* (Fa. STOE & Cie. GmbH, Darmstadt) aufgezeichnet. Die Messungen erfolgten in Transmissionsgeometrie

(6-100 °/2Theta) mit $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 154,0598 \text{ pm}$, Ge-(111)-Monochromator) und einem kleinen ortsempfindlichen Detektor (position-sensitive detector = PSD).

In der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Schneider an der Technischen Universität Darmstadt wurde die spezifische Oberfläche der Katalysatoren mittels N_2 -Physisorption an einem Hochleistungs-Sorptionsautomaten QUANTACHROME Autosorb 3b bestimmt. Dazu wurde die Katalysatorprobe eingewogen, evakuiert und 16 h bei 250 °C ausgeheizt. Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode (nach Brunauer, Emmett und Teller) bestimmt.

Die Messung der CO-Pulschemisorption der auf Lanthanoxid geträgerten Katalysatoren wurde bei der CRI Catalyst Leuna GmbH an der Chemisorptionsapparatur TPDRO 1100 der Firma Thermo Finnigan durchführt. Die Probe wurde 1 Stunde im Wasserstoffstrom (3 L h^{-1}) bei 400 °C behandelt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. In der Apparatur wurde die Probe auf 0 °C abgekühlt und mit 30 mL min^{-1} Wasserstoff durchströmt. Zu Beginn des Messvorgangs erfolgte die Zugabe eines 0,335 mL-Impulses CO in den Wasserstoffstrom, welcher im Abstand von 5 Minuten wiederholt wurde. Ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zeichnete das CO-Signal auf.

4.4. Hydrierung von Benzol in einem Batchreaktor

4.4.1. Versuchsaufbau

Die Experimente zur selektiven Hydrierung von Benzol wurden in einem Batchreaktor der Firma Parr Instrument GmbH (Modell 4560) mit einem Volumen von 300 mL durchgeführt. Der Reaktor ist mit einer elektrischen Heizung und einem elektrisch gesteuerten Rührmotor ausgestattet. Über eine Kühlschleife kann der Reaktor nach der Reaktion abgekühlt werden.

Die Gaszufuhr wird über die Hähne H1, H2 und H3 geregelt, wie in Abbildung 15 dargestellt. So können Argon und Wasserstoff in den Reaktor gegeben werden. Um einen konstanten Wasserstoffdruck im Reaktor zu gewährleisten, wird in einem Wasserstofftank das Gas vorgelegt und über einen Vordruckregler der gewünschte Wasserstoffdruck eingestellt, während der Hahn H3 und das Ventil V3 geöffnet bleiben. Über den Hahn H3 können während der Reaktion Proben für die GC-Analytik entnommen werden. Die Probe wird durch eine Filterkerze im Inneren des Reaktors vom Katalysator getrennt. Durch ein Überdruckventil ist der Autoklav gegen eine schlagartige Druckerhöhung geschützt, und um die Abluft von möglichen Benzolverunreinigungen zu befreien, wird diese über einen Aktivkohlefilter geleitet.

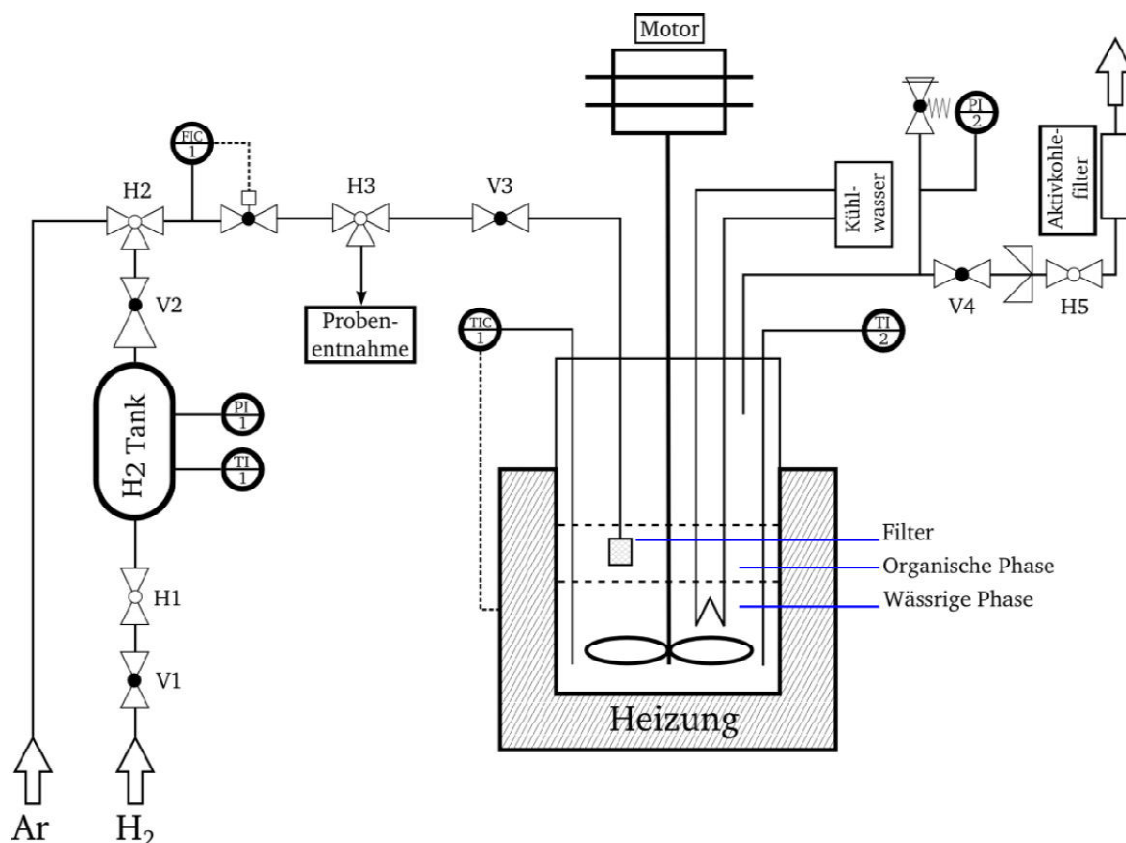


Abbildung 15: Fließbild des verwendeten Batchreaktors.

4.4.2. Versuchsdurchführung

Der Reaktor wurde zunächst mit der eingewogenen Menge an Katalysator (0,5-3 g) und der wässrigen Phase (100 mL), in der das Additiv (5-100 mg) gelöst war, befüllt. Anschließend wurde Benzol (50 mL) zugegeben und der Reaktor verschlossen. Nach Einschalten des Rührmotors und dessen Kühlung wurde zweimal mit Argon (10 bar) gespült und nachdem ein Vordruck von 2 bar Argon eingestellt war, wurde auf die gewünschte Temperatur (75-150 °C) geheizt. Durch die Zugabe des Wasserstoffs (5-50 bar) wurde der Reaktionsstart definiert. Die Hydrierung wurde bei einer Rührgeschwindigkeit von 1000 min^{-1} , wenn nicht anders beschrieben, durchgeführt. Während der Reaktion wurden in bestimmten Intervallen Proben (1 mL) entnommen. Hierfür wurde die Rührung für 2 Minuten unterbrochen, damit sich eine Phasenseparation einstellte und ein Teil der organischen Phase entnommen werden konnte. Nach Beendigung des Experiments wurden die Heizung aus- und die Reaktorkühlung eingeschaltet. Nach der Abkühlung des Reaktors auf Raumtemperatur wurde dieser entspannt und geöffnet. Der Ausbaukatalysator wurde bei Unterdruck von der Reaktionslösung getrennt und für nachfolgende Untersuchungen aufbewahrt. Für die Untersuchung des Katalysators nach Sun et al.⁴⁸ musste die Durchführung modifiziert werden. Es wurde ein Tefloneinsatz verwendet, um den Reaktor aufgrund der hohen Salzfracht vor Korrosion zu schützen. Zuerst wurden 0,51 g des Katalysators sowie 80 mL Wasser, in dem das

Additiv gelöst war, in den Reaktor gegeben. Nachdem 40 mL Benzol zugegeben waren, wurde der Reaktor zweimal mit 10 bar Argon gespült. Bei einem Vordruck von 2 bar Argon und einer Rührgeschwindigkeit von 800 min^{-1} wurde der Reaktor auf 150 °C geheizt. Durch die Zugabe von 50 bar Wasserstoff wurde der Reaktionsstart definiert und der Versuch bei einer Rührgeschwindigkeit von 1400 min^{-1} durchgeführt. Die Proben wurden wie zuvor beschrieben entnommen und mittels Gaschromatographie analysiert.

4.4.3. Analytik

Die aus dem Reaktor entnommenen Proben wurden im Verhältnis 1:19 mit Toluol verdünnt und mittels Gaschromatographie (HP 6890, FID, Kapillarsäule Agilent DB-Wax, $l=30 \text{ m}$, $d_i=0,25 \text{ mm}$, $t_i = 0,25 \text{ }\mu\text{m}$) analysiert. Während der Analyse wurde ein Temperaturprogramm durchlaufen (40 °C , $\uparrow 10 \text{ K min}^{-1}$, 100 °C , 4 min) und die in Tabelle 5 angegebenen Retentionszeiten für Cyclohexan, Cyclohexen, Benzol und Toluol erhalten. Andere Hydrier- beziehungsweise Crackprodukte wie Methylcyclopentan und 1-Methyl-1-cyclopenten oder *n*-Hexan wurden in keiner Probe detektiert. In Abbildung 16 ist ein Beispielchromatogramm dargestellt.

Für die quantitative Bestimmung des Umsatzes von Benzol sowie der Selektivitäten zu Cyclohexan und Cyclohexen wurde eine modifizierte 100 %-Methode verwendet. Da die Kalibrierfaktoren für Benzol, Cyclohexan und Cyclohexen annähernd identisch sind (Tabelle 5), aber die detektierte Menge der Substanzen aufgrund einer geringen Löslichkeit von Wasser in der organischen Phase variiert, wurde auf die eingesetzte Stoffmenge an Benzol normiert (Normierungsfaktor b_i). In den nachfolgenden Gleichungen ist die Berechnung des Umsatzes, der Selektivität und der Ausbeute angegeben.

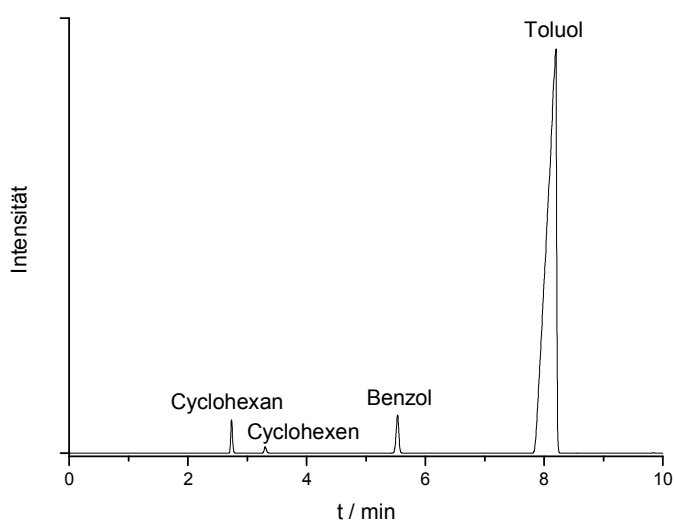


Abbildung 16: Beispielchromatogramm der Hydrierung von Benzol.

Tabelle 5: Retentionszeiten und Kalibrierfaktoren der Substanzen.

	Cyclohexan	Cyclohexen	Benzol	Toluol
Retentionszeit t_i / min	2,7	3,1	5,5	8,0
Kalibrierfaktor B_i / mol	$5,69 \cdot 10^{-7}$	$5,75 \cdot 10^{-7}$	$5,79 \cdot 10^{-7}$	-

Bestimmung des Normierungsfaktors:

$$b_t = \frac{n_{BEN,0}}{\sum_i A_{i,t} \cdot B_i} \left[\frac{mol}{Fläche \cdot mol} \right] \quad (\text{Gleichung 19})$$

Bestimmung des Umsatzes:

$$X(BEN)_t = \frac{n_{BEN,0} - A_{BEN,t} \cdot B_{BEN} \cdot b_t}{n_{BEN,0}} \cdot 100 \% \quad (\text{Gleichung 20})$$

Bestimmung der Selektivität:

$$S(i)_t = \frac{A_i \cdot B_i \cdot b_t}{n_{BEN,0} - A_{BEN,0} \cdot B_{BEN} \cdot b_t} \cdot 100 \% \quad (\text{Gleichung 21})$$

Bestimmung der Ausbeute:

$$Y(i)_t = \frac{X(BEN)_t \cdot S(i)_t}{100} \quad (\text{Gleichung 22})$$

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1. Das Katalysatorsystem Ru/Al₂O₃

Die selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen wurde im diskontinuierlichen Betrieb untersucht. Als Standardbedingungen wurde eine Temperatur von $T = 100\text{ °C}$ und ein Druck von $p = 20\text{ bar}$ verwendet, des Weiteren wurde ein H₂O/BEN-Flüssigphasenverhältnis von 2:1 eingesetzt, wie in der Literatur als Optimum beschrieben. Als einfachen Katalysator wurde der kommerzielle Katalysator 0,8Ru/Al₂O₃ ausgewählt, um komplizierte Synthesen des Katalysators zu umgehen. Auf Salzfrachten und Zweitmetalle, wie in der Literatur verwendet,^{36, 43, 46} wurde im Einklang mit den 12 Prinzipien der Grünen Chemie^{1, 2} verzichtet.

5.1.1. Ionische Flüssigkeiten als Additiv

Da sich ionische Flüssigkeiten in der heterogenen Katalyse als selektivitätssteuernde Additive bewährt haben,^{64, 72} wurden verschiedene wasserlösliche ionische Flüssigkeiten als Additiv in der selektiven Hydrierung von Benzol untersucht. In der SCILL- und SILP-Katalyse konnte durch die Verwendung kleiner Mengen an ionischen Flüssigkeiten die Selektivität zum gewünschten Produkt drastisch gesteigert werden, wodurch die quantitative Hydrierung von Citral zu Citronellal^{73, 74} sowie die Hydroformylierung von Buten mit höheren Raum-Zeit-Ausbeuten als im Industrieprozess gelang.^{65, 71}

Basierend auf den Arbeiten von Kernchen et al.⁷² und Arras et al.⁷³ wurde das SCILL-Konzept als Katalysatorsystem in der selektiven Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen verwendet, allerdings konnte in dieser Reaktion kein positiver Effekt durch die Modifizierung eines Rutheniumkatalysators mit einer ionischen Flüssigkeit beobachtet werden, da selbst unter optimierten Reaktionsbedingungen nur Anfangsselektivitäten zu Cyclohexen von 25 % sowie Ausbeuten von 2 % erreicht werden konnten (Abschnitt 8, Tabelle 69, S. 127). Bei einer Beladung des Katalysators mit 1 Ma.-% IL wurde die vollständige Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan erreicht, während die Aktivität des Katalysators bei einer Beladung von 3 Ma.-% deutlich herabgesetzt wurde, ohne die Selektivität zu Cyclohexen über die zuvor erwähnten 25 % zu steigern.

Anschließend wurden in Anwesenheit des Katalysators 0,8Ru/Al₂O₃ die ionischen Flüssigkeiten in Anlehnung an die Versuche der Literatur¹⁵⁻⁵¹ als in der wässrigen Phase gelöstes Additiv eingesetzt, wodurch die Bildung von Cyclohexen beobachtet werden konnte (Tabelle 6). In der Untersuchung der ionischen Flüssigkeiten als Additiv, die im Vergleich zur Literatur in wesentlich kleineren Mengen (ppm-Bereich) eingesetzt wurden, wurden nur wasserlösliche ILs verwendet. Der Grund für deren Einsatz liegt in der Wechselwirkung der ionischen Flüssigkeiten mit dem Katalysator, der in der wässrigen Phase suspendiert ist, und so den positiven selektivitätssteigernden Effekt erzielt. In Tabelle 6 sind die verwendeten ionischen Flüssigkeiten, die Reaktionszeiten sowie die Umsätze und

Selektivitäten bei maximaler Cyclohexenausbeute dargestellt. Im Vergleich zum Versuch ohne IL, bei dem über den gesamten Umsatzbereich kein Cyclohexen detektierbar war, konnte bei Verwendung von ionischen Flüssigkeiten mit Ausnahme der IL Butylmethylpyrrolidinium-triflat ([BMPL][OTf]) die Bildung von Cyclohexen beobachtet werden. Die Aktivität der Katalysatoren wurde stark herabgesenkt, obwohl die IL nur im ppm-Bereich zugesetzt wurde, woraus teilweise erheblich erhöhte Reaktionszeiten resultierten.

Tabelle 6: Vergleich der ionischen Flüssigkeiten als Additiv.

Reaktionsbedingungen: $m(0,8\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3) = 1\text{ g}$, $m(\text{IL}) = 50\text{ mg}$,

$T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 20\text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50\text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100\text{ mL}$, $v_r = 1000\text{ min}^{-1}$.

Ionische Flüssigkeit	t^a / min	X (BEN) ^a / %	S (CHE) ^a / %
-	110	100	0
[BMPL][OTf]	240	100	0
[MMIM][MeHPO ₃]	120	18	13
[BPyr][BF ₄]	60	42	4
[BMIM][BF ₄]	180	39	7
[BMIM][OAc]	180	32	8
[BMIM][DCA]	300	12	18
[B3MPyr][DCA]	180	22	17
[BMPL][DCA]	180	31	14

^a: t , X (BEN) und S (CHE) bei maximaler Cyclohexen-Ausbeute.

Die ionischen Flüssigkeiten beeinflussten den Katalysator auf unterschiedliche Weise, da neben der Abnahme der Aktivität der Katalysatoren die Bildung von Cyclohexen unterschiedlich stark begünstigt wurde. Sowohl die Kationen als auch die Anionen scheinen einen Einfluss auf die Hydrierung zu besitzen, da bei gleichen Kationen oder Anionen unterschiedliche Umsätze und Selektivitäten erreicht werden. Im Vergleich der Versuche mit den ionischen Flüssigkeiten mit 1-Butyl-3-methylimidazolium ([BMIM]⁺) als Kation wurde die Aktivität des Katalysatorsystems durch das Dicyanamid-Anion (DCA) am stärksten herabgesetzt, aber auch die höchste Selektivität erreicht. Die Experimente mit den ionischen Flüssigkeiten mit Butylmethylpyrrolidinium ([BMPL]⁺) als Kation unterschieden sich noch stärker, da durch den Einsatz der triflat-basierte IL kein Cyclohexen gebildet wurde, während im Versuch mit der IL mit DCA⁻ als Anion eine Selektivität von 14 % bei einem Umsatz von 31 % erreicht wurde.

Die Anionen der ionischen Flüssigkeiten scheinen den Katalysator stärker zu beeinflussen, da in den Experimenten mit BF₄-und OAc-basierten ionischen Flüssigkeiten bei ähnlichen Umsätzen von 40 % nur niedrige Selektivitäten zu Cyclohexen ($S < 10\text{ %}$) erreicht wurden, wobei die Aktivitäten der Katalysatorsysteme sehr verschieden waren. Die Verwendung von 1-Methyl-3-methylimidazolium-methylphosphonat ([MMIM][MeHPO₃]) sowie der DCA-basierten ionischen Flüssigkeiten im

Reaktionssystem erzielten die höchsten Selektivitäten und Ausbeuten. Aus diesem Grund wurde für die weiteren systematischen Untersuchungen immer Butyl-3-methylpyridinium-dicyanamid ([B3MPyr][DCA]) als ionische Flüssigkeit verwendet.

5.1.2. Optimierung der Reaktionsbedingungen

Einfluss des Flüssigphasenverhältnisses

Neben den unterschiedlichen Mengen an Aktivmetall und Additiv unterscheidet sich das eingesetzte Flüssigphasenverhältnis der Literatursysteme erheblich, da das BEN/H₂O-Flüssigphasenverhältnis zwischen 1:4 und 3:1 variiert. Aufgrund der unterschiedlichen Ergebnisse der Literatursysteme könnte die eingesetzte Menge an Benzol und Wasser entscheidenden Einfluss auf die Bildung von Cyclohexen besitzen, weshalb dieses Verhältnis auch für das hier verwendete Katalysatorsystem untersucht wurde. Die Untersuchung des Flüssigphasenverhältnisses wurde unter Verwendung von 1 g 0,8Ru/Al₂O₃ und 50 mg [B3MPyr][DCA] durchgeführt und ergab, dass bei steigendem Wasseranteil die Aktivität des Katalysators erhöht wurde, während die AnfangsSelektivitäten aller Reaktionen etwa 60 % betrugen. Allerdings muss hier beachtet werden, dass die eingesetzte Menge an Benzol bei gleichbleibender Katalysatormasse variiert wurde, wodurch das Verhältnis zwischen Aktivmetall und Edukt sank. In Übereinstimmung mit der Literatur^{21, 49} erreichte der Katalysator bei einem BEN/H₂O-Flüssigphasenverhältnis von 1:2 die höchste Ausbeute. Dieses Verhältnis wurde als Standardverhältnis für die weiteren Untersuchungen verwendet.

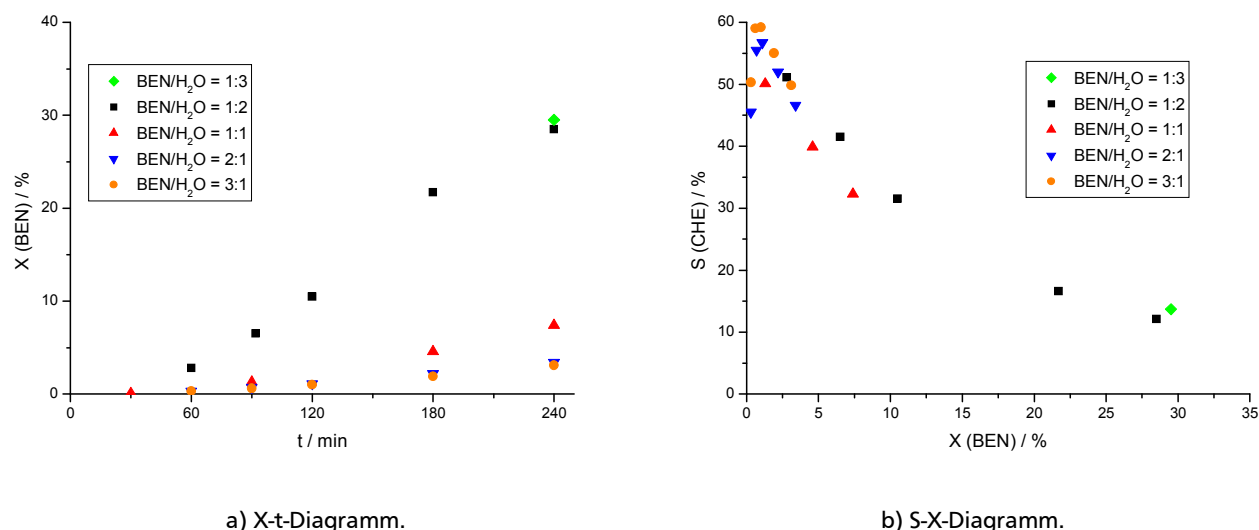
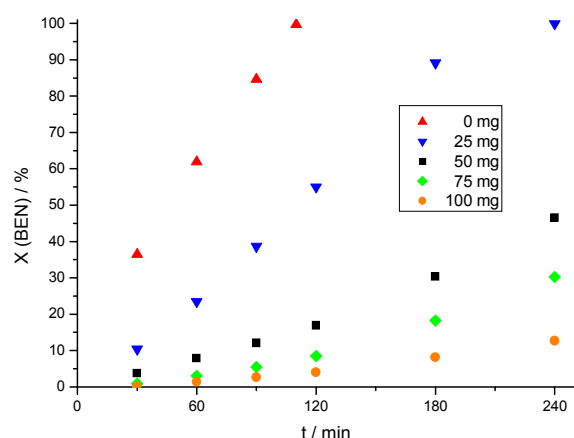


Abbildung 17: Variation des Flüssigphasenverhältnisses V (BEN)/V (H₂O). Reaktionsbedingungen:

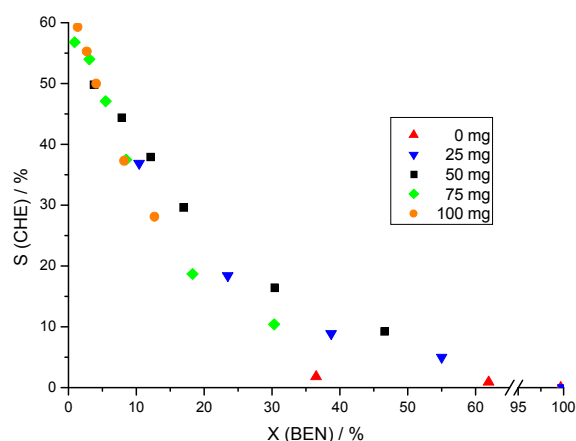
m (0,8Ru/Al₂O₃) = 1 g, m ([B3MPyr][DCA]) = 50 mg, T = 100 °C, p = 20 bar, v_r = 1000 min⁻¹.

Einfluss der IL-Menge

Die Menge an eingesetzter ionischer Flüssigkeit beeinflusst die Menge an adsorbiertem Additiv an den Katalysator, wenn man der Theorie von Sun et al.⁴⁹ folgt. Daher sollte auch die Menge an IL die Selektivität der Reaktion beeinflussen, falls dieses Additiv ebenfalls mit dem Katalysator direkt interagiert. Durch die Variation der eingesetzten IL-Menge von 0 mg bis 100 mg konnte gezeigt werden (Abbildung 18 b), dass die selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen mit ionischen Flüssigkeiten als Additiv erfolgreich durchgeführt werden kann, da Cyclohexen das Hauptprodukt bei Umsätzen unter 10 % darstellte. Der Zusatz von 0 mg bis 100 mg der IL ließ die Aktivität des vorreduzierten Katalysators stetig sinken, wie in Abbildung 18 a dargestellt. Der Umsatz innerhalb 4 h Reaktionszeit sank von 100 % auf 13 %, während die Selektivität zu Cyclohexen im Vergleich zur Reaktion ohne IL drastisch anstieg. Die weitere Zugabe von ionischer Flüssigkeit änderte die Selektivität nur geringfügig, und es wurden Anfangsselektivitäten von 60 % erreicht. Die starke Abnahme der Aktivität mit gleichzeitiger Zunahme der Selektivität zu Cyclohexen bei sehr kleinen Mengen an IL deutet auf einen Eingriff in die Kinetik der Folgehydrierung hin, was in der Literatur durch Ligandeneffekte beispielsweise durch Bor oder Ensembleffekte der Zweitmetalle wie Zink und Lanthan erreicht wurde. Die Art der Beeinflussung des Katalysators durch die ionische Flüssigkeit scheint eher eine direkte Wechselwirkung zwischen Aktivzentrum und IL zu sein als eine Änderung der Löslichkeiten der Edukte in der wässrigen Phase wie bei der Verwendung von NaOH, da die IL schon in einer Konzentration von 1 mmol L⁻¹ eine wesentliche Änderung der Selektivität zu Cyclohexen herbeiführt. Möglicherweise werden, wie in der Literatur²⁴ beschrieben, die aktivsten Rutheniumzentren blockiert, wodurch die Folgehydrierung unterbunden wird.



a) X-t-Diagramm.



b) S-X-Diagramm.

Abbildung 18: Variation der Menge des Additivs. Reaktionsbedingungen: m (0,8Ru/Al₂O₃) = 1 g, Add.: [B3MPyr][DCA], T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹.

2,3Ru/Al₂O₃ als Katalysator

Die Verwendung des Katalysators 2,3Ru/Al₂O₃ in der selektiven Hydrierung von Benzol führte zu ähnlichen Anfangsselektivitäten von 60 % (Abbildung 19 b) wie bei den Experimenten mit dem Katalysator, der einen Rutheniumanteil von 0,8 Ma.-% besitzt. Die Variation der Reduktionstemperatur des Katalysators sowie die eingesetzte Menge an IL beeinflussten vor allem die Aktivität des Katalysators. Die Reduktion des Katalysators bei 200 °C statt wie bisher bei 350 °C führte zu einem aktiveren Katalysator, der nach 4 h vollständigen Umsatz erreichte (Abbildung 19 a). Möglicherweise führt die Reduktion bei 350 °C schon zum partiellen Sintern der Rutheniumpartikel, oder die nicht vollständige Reduktion bei 200 °C ist vorteilhaft für die Bildung von Cyclohexen. Die Variation der IL-Menge beeinflusste wie bei 0,8Ru/Al₂O₃ als Katalysator die Aktivität des Katalysators, während die Selektivität zu Cyclohexen kaum verändert wurde. Daher scheint IL ebenfalls die aktivsten Ru-Zentren zu vergiften und dadurch die Aktivität sowie die Bildung von Cyclohexan herabzusetzen.

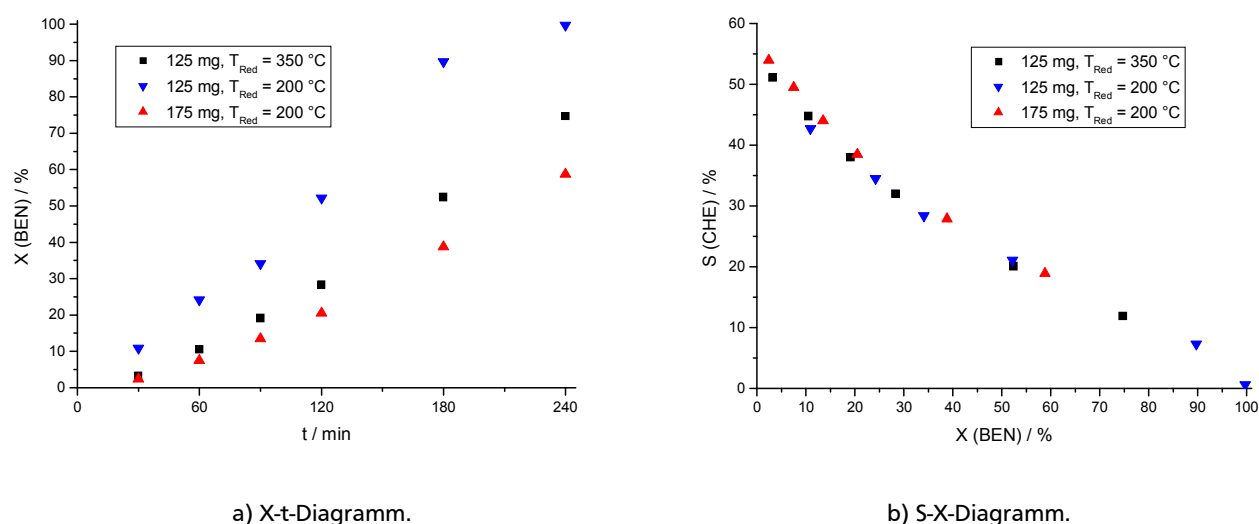


Abbildung 19: Einfluss der Reduktionstemperatur und der Additivmenge. Reaktionsbedingungen: $m(2,3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3) = 1\text{ g}$, Add.: [B3MPyr][DCA], $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 20\text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50\text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100\text{ mL}$, $v_r = 1000\text{ min}^{-1}$.

Im Vergleich der Katalysatoren 0,8Ru/Al₂O₃ und 2,3Ru/Al₂O₃ erreichte der Katalysator mit dem größeren Rutheniumanteil höhere Selektivitäten über den gesamten Umsatzbereich, wie in Abbildung 20 b dargestellt. Aus der höheren Selektivität bei größeren Umsätzen resultierte auch eine deutlich gestiegene Ausbeute an Cyclohexen von 11 %, außerdem war das Intermediat bis zu einem Umsatz von 15 % das Hauptprodukt. Während der Ausbeute-Zeit-Verlauf des Katalysators mit $\omega(\text{Ru}) = 0,8\text{ Ma.-%}$ ein Maximum durchläuft, scheint die Ausbeute an Cyclohexen bei 2,3Ru/Al₂O₃ einen konstanten Wert anzustreben (Abbildung 20 a). Folgt man der Erklärung von Milone et al.²⁶ müsste der Versuch mit 2,3Ru/Al₂O₃ im stofftransportlimitierten Bereich liegen,

während das Experiment mit dem Katalysator, der einen niedrigeren Ru-Anteil besitzt, eher im kinetischen Regime stattgefunden haben müsste.

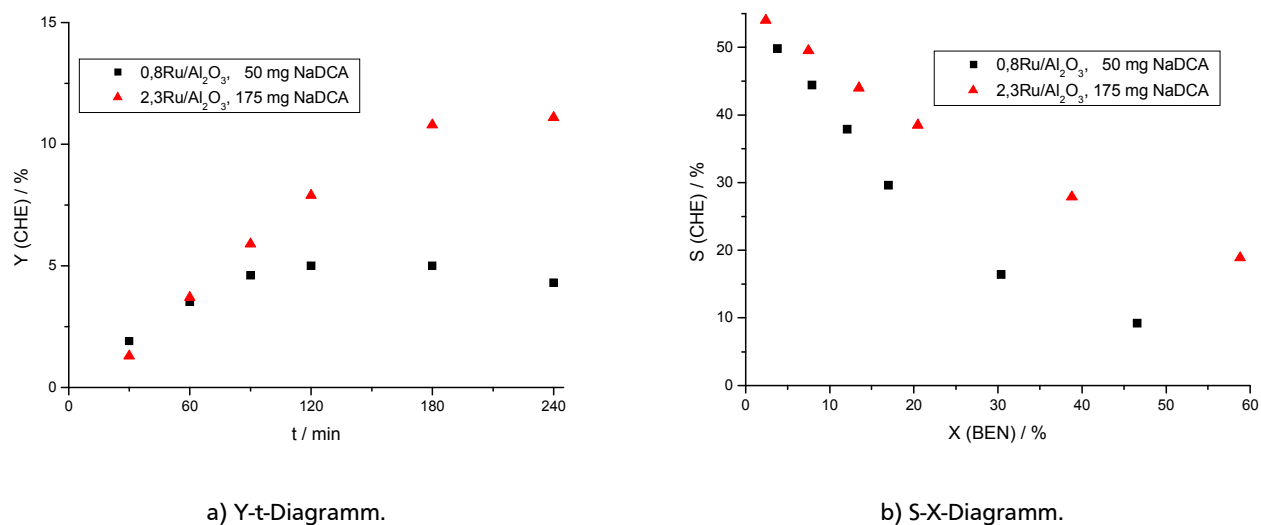


Abbildung 20: Vergleich der Katalysatoren mit unterschiedlichem Rutheniumanteil. Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 1 g, Add.: [B3MPyr][DCA], T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹.

5.1.3. Charakterisierung der Katalysatoren

Zur Erklärung der unterschiedlichen Aktivitäten und Selektivitäten der Katalysatoren mit unterschiedlichen Rutheniumanteilen wurden diese mittels TPR, H₂-Chemisorption und XPS untersucht. Vor der Reduktion wurde das Aktivmetall der Katalysatoren oxidiert, um eine einheitliche Reduktion zu gewährleisten, da die beiden kommerziellen Katalysatoren nur teilweise reduziert vorlagen (Durchführung der TPO und TPR: siehe Abschnitt 4.3).

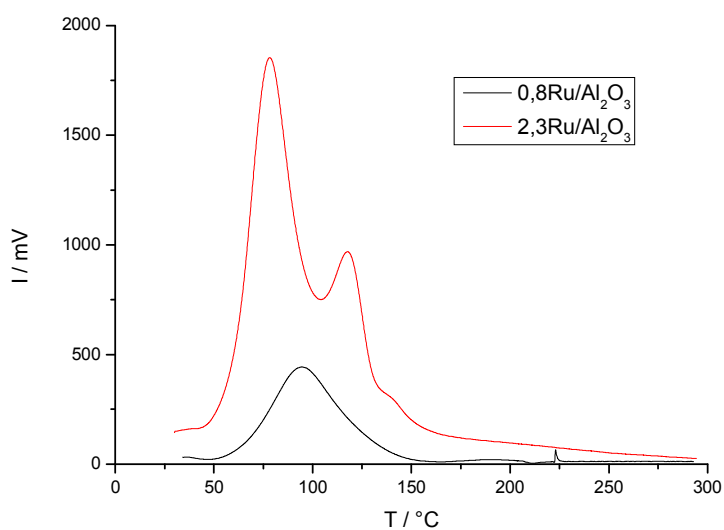


Abbildung 21: TPR-Diagramm der Ru/Al₂O₃-Katalysatoren.
Bedingungen: 5,1 % H₂ in Ar (20 mL min⁻¹), β = 5 K min⁻¹, 573 K.

In der temperatur-programmierten Reduktion (TPR, Abbildung 21) wies der Katalysator 0,8Ru/Al₂O₃ einen Reduktionspeak bei T = 94 °C auf, wohingegen der Katalysator 2,3Ru/Al₂O₃ zwei Reduktionspeaks zeigte (T₁ = 78 °C und T₂ = 117 °C). Aus dem Reduktionsverhalten kann gefolgert werden, dass der Katalysator mit der höheren Beladung 2 verschiedene Rutheniumspezies besitzt, wodurch die unterschiedlichen Selektivitäten erklärt werden könnten, falls die zweite Ru-Spezies die Bildung von Cyclohexen favorisiert.

In Einklang mit Betancourt et al.,⁷⁸ die Ru/Al₂O₃-Katalysatoren untersuchten, handelt es sich wohl um den Reduktionspeak von Rutheniumchlorid sowie um den von Rutheniumoxid, allerdings findet die Reduktion der beiden Ru-Spezies in der Literatur bei einer um etwa 120 °C höheren Temperatur statt. Vergleicht man die Reduktionstemperaturen von da-Silva et al.,⁷⁹ die Ru/TiO₂- und Ru/SiO₂-Katalysatoren untersuchten, dann stimmen diese sehr gut überein.

Durch die Bestimmung der adsorbierten Wasserstoffmenge mittels H₂-Chemisorption kann mit Hilfe der in Abschnitt 4.3 angegebenen Gleichungen die Dispersität und daraus die Partikelgröße des Rutheniums ermittelt werden. Wie in Tabelle 7 dargestellt, ergab sich für den Katalysator mit einer Ru-Beladung von 0,8 Ma.-% eine Dispersität von 31 %, während der Katalysator 2,3Ru/Al₂O₃ eine Dispersität von 96 % erreichte, woraus eine Partikelgröße von 1,4 nm resultierte. Die unterschiedlichen Partikelgrößen der Katalysatoren können die verschiedenen Aktivitäten und Selektivitäten erklären, wenn man die selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen als struktursensitiv ansieht. Dabei erhöhen die kleineren Partikel des Katalysators sowohl die Aktivität als auch die Selektivität zu Cyclohexen, wie auch von Bu et al.⁴¹ beschrieben. Die in der Literatur vorherrschende Meinung einer Insensitivität bezieht sich eher auf die vollständige Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan,⁸⁰ allerdings stellten auch Milone et al.²⁶ eine Struktursensitivität der selektiven Hydrierung von Benzol fest.

Tabelle 7: Bestimmung der Dispersität und der Rutheniumpartikelgröße der Ru/Al₂O₃-Katalysatoren.

Katalysator	ω (Ru) ^a / Ma.-%	n (H _{2,ad}) / $\mu\text{mol g}^{-1}$	D / %	d _{Ru} / nm
0,8Ru/Al ₂ O ₃	0,8	12,4	31	4,1
2,3Ru/Al ₂ O ₃	2,3	110,4	96	1,4

^a: bestimmt durch ICP-OES.

Die Untersuchung des Katalysators 2,3Ru/Al₂O₃ vor und nach der Reaktion mittels XPS (Abbildung 22) zeigt, dass bei dem Katalysator nach der Reaktion Stickstoff detektiert wird, wodurch eine Adsorption der ionischen Flüssigkeit an der Katalysatoroberfläche nachgewiesen werden kann. Die ionische Flüssigkeit stellt die einzige Stickstoffquelle des Reaktionssystems dar und aufgrund der Bindungsenergie von 398 eV muss es sich um das Dicyanamid-Anion handeln, da das [B3MPyr]-Kation eine Bindungsenergie von 400 bis 401 eV besitzt.⁷⁵ Das Verhältnis der

Oberflächenatome zwischen Stickstoff und Ruthenium beträgt 0,22 und ist deutlich geringer als das eingesetzte Verhältnis aus IL und Ruthenium, welches 3,5 beträgt. Der hier untersuchte Katalysator wurde in der Hydrierung mit 175 mg der IL [B3MPyr][DCA] verwendet, die in Abbildung 20 (S. 57) dargestellt ist. Das deutlich geringere Oberflächenverhältnis zwischen IL und Ru erklärt somit, warum auch die Versuche mit einer kleineren Konzentration an ionischer Flüssigkeit die Selektivität zu Cyclohexen drastisch ansteigen ließen.

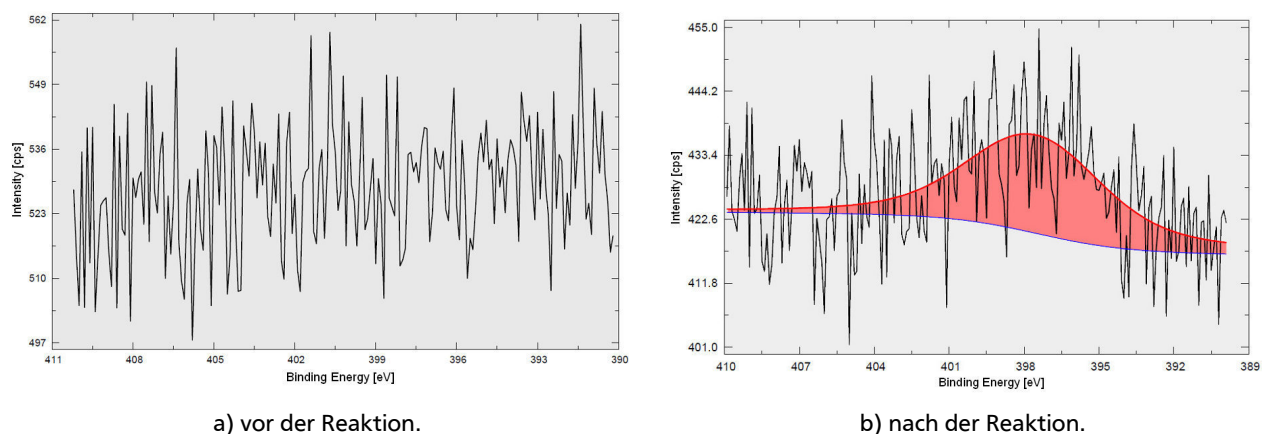


Abbildung 22: N1s-Spektrum von 2,3Ru/Al₂O₃ (BE von N1s = 398 eV).

Das Ru3d-Spektrum bestätigt, dass der Katalysator vor der Reaktion vollständig reduziert vorlag und während der Reaktion den Oxidationszustand nicht änderte, wie Abbildung 23 zeigt. Es kommt also nicht zu einer Oxidation der Rutheniumatome durch die wässrige Phase oder die adsorbierte ionische Flüssigkeit, wodurch ein Ligandeneffekt der ionischen Flüssigkeit ausgeschlossen werden kann. In der selektiven Hydrierung von Citral zu Citronellal konnte die Selektivitätssteigerung durch einen solchen Effekt erklärt werden, da Palladium nach der Reaktion teilweise oxidiert vorlag.⁷⁵

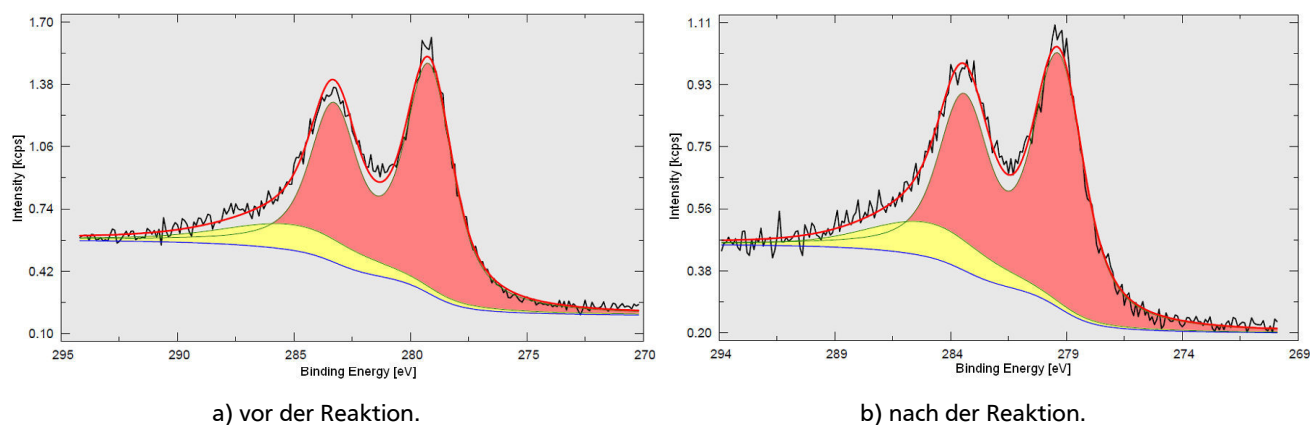


Abbildung 23: Ru3d-Spektrum (in rot) von 2,3Ru/Al₂O₃
(BE von Ru3d = 279,3 eV, gelb: C1s-Signal bei BE = 284,8 eV).

Betrachtet man die hier erhaltenen Ergebnisse und kombiniert sie mit den Vorstellungen der Literatur, so kann von einer selektiven Vergiftung der aktivsten Rutheniumzentren durch die DCA-Anionen ausgegangen werden, wodurch die Folgehydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan unterbunden werden kann, ähnlich der Adsorption von Zink-Ionen. Des Weiteren wird durch die Adsorption der DCA-Anionen, die in Konkurrenz mit der von Wasserstoff steht, die Wasserstoffaufnahme verringert. Hieraus resultiert eine Erhöhung der Hydrophilie des Katalysators,¹² da ein niedrigerer Bedeckungsgrad an Wasserstoff sowie die polaren DCA-Ionen an der Oberfläche des Katalysators zu einer Stabilisierung des Wasserfilms um den Katalysator führen, der durch die Wechselwirkung zwischen Träger und der wässrigen Phase entsteht.²¹

Aus der Untersuchung der wässrigen Phase mittels ICP-OES konnte ein Leaching des Katalysators ausgeschlossen werden, da weder Ruthenium noch Aluminium bis zu einer Detektionsgrenze von 0,2 ppm nachgewiesen werden konnte. Es handelt sich also um einen stabilen Katalysator, und es entsteht keine Verfälschung der Messungen durch in der wässrigen Phase gelöstes Ruthenium, das auch hydrieraktiv wäre (Abschnitt 8, Tabelle 37 und Tabelle 38, S. 117).

5.1.4. Das Katalysatorsystem Ru/Al₂O₃ ohne Additiv

Eine selektive Vergiftung der Rutheniumzentren durch die Adsorption von DCA-Ionen führt zu einer Ausdünnung der Aktivzentren, womit die Abnahme der Aktivität sowie die Zunahme der Selektivität zu Cyclohexen erklärt werden kann, wenn man davon ausgeht, dass das Dicyanamid bevorzugt an den aktivsten Zentren chemisorbiert und so die Folgehydrierung zu Cyclohexan unterbindet. Zur Überprüfung der These des Ensemble-Effekts würde eine vorherige Ausdünnung der Rutheniumzentren dienen, welche durch einen geringeren Rutheniumanteil erreicht werden kann. Falls die Ensemble-Effekt-Theorie zutrifft, müsste auch ohne Zusatz eines Additivs eine Erhöhung der Selektivität und Ausbeute erzielt werden können.

Einfluss des Rutheniumanteils

Die Variation des Rutheniumanteils ist in Abbildung 24 dargestellt. Es handelt sich um Katalysatoren, die einen Rutheniumanteil von 0,1 Ma.-% bis 0,7 Ma.-% besitzen und alle über die gleiche *Incipient-wetness*-Imprägnierung auf ein γ -Aluminiumoxid (Abschnitt 4.2.1) präpariert wurden. In jedem Versuch wurde die flüssige Phase im Verhältnis 1:2 (BEN/H₂O) sowie die gleiche Katalysatormasse verwendet, wodurch unterschiedliche Mengen an Aktivmetall für die Hydrierung von Benzol verfügbar waren.

Vergleicht man die Aktivität der Katalysatoren, ist eindeutig zu erkennen, dass bei den gewählten Bedingungen ($T = 100\text{ °C}$, $p = 20\text{ bar}$) eine Mindestmenge an Ruthenium von 0,4 Ma.-% erforderlich war, um einen aktiven Katalysator zu erzeugen (Abbildung 24 a). Bei niedrigerer

Beladung stieg die Reaktionsdauer erheblich an, während die Selektivitäten höchstens denen der Katalysatoren mit höherer Beladung entsprachen. Die Katalysatoren mit einem Rutheniumanteil von 0,5 Ma.-% bis 0,7 Ma.-% besaßen eine nahezu identische Aktivität und erreichten nach 120 Minuten vollständigen Umsatz.

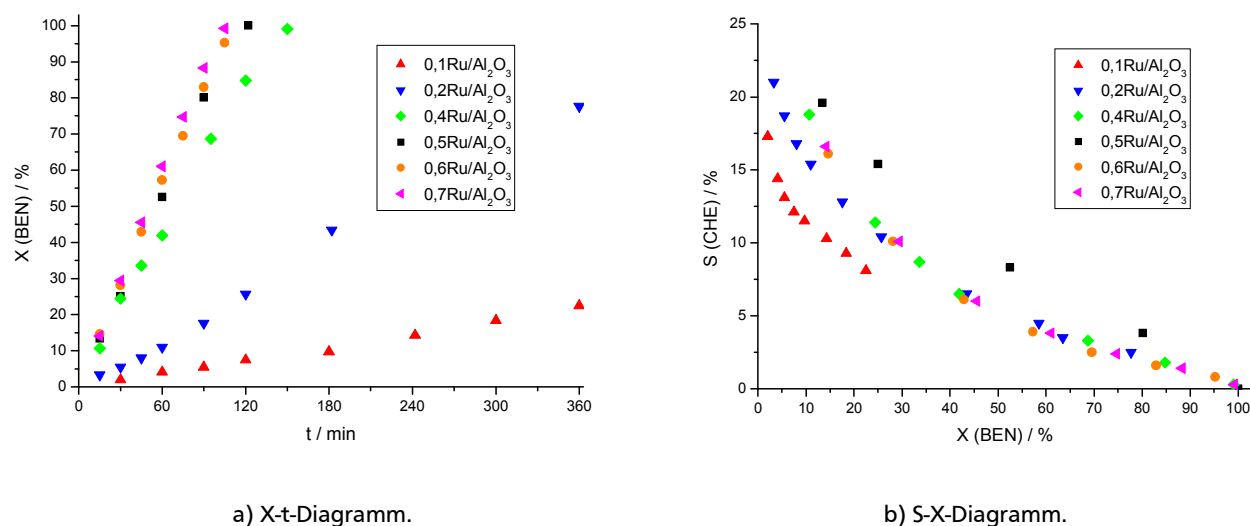


Abbildung 24: Variation des Rutheniumanteils. Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 0,5 g, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹.

Aufgrund der ähnlichen Selektivität-Umsatz-Verläufe lässt sich sagen, dass der Einfluss der Rutheniummenge auf die Selektivität zu Cyclohexen weniger stark ausgeprägt war; nur der Katalysator 0,1Ru/Al₂O₃ erzielte niedrigere Selektivitäten (Abbildung 24 b). Der Katalysator mit 0,5 Ma.-% Ru erreichte die höchsten Selektivitäten über den gesamten Umsatzbereich. Dies könnte, ähnlich wie bei Sun et al.⁴⁶⁻⁵⁰ und J. Bu et al.,⁴¹ durch eine optimale Partikelgröße erreicht werden, die besonders die selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen begünstigt. Dieser Katalysator erzielte eine AnfangsSelektivität von etwa 25 % und eine maximale Ausbeute von 4 %. Vergleicht man die hier erhaltene Ausbeute mit der des Katalysators 0,8Ru/Al₂O₃ mit 50 mg [B3MPyr][DCA], so kann konstatiert werden, dass die Ausbeute von 5 % im Experiment mit Additiv etwa der des Versuchs ohne Additiv entspricht. Somit kann die Ensemble-Effekt-Theorie bestätigt werden, da die Bedeckung der Rutheniumzentren mit den DCA-Ionen zu einer Ausdünnung der Aktivzentren führt, die einem Katalysator mit 0,5 Ma.-% Ruthenium entspricht. Aufgrund der hier erhaltenen Ergebnisse und des höheren eingesetzten molaren Verhältnisses zwischen IL und Ru von 2,9 in dem Experiment mit 0,8Ru/Al₂O₃ und [B3MPyr][DCA] könnte die ionische Flüssigkeit zu einer Verringerung der Eduktkonzentration in der wässrigen Phase führen, ähnlich wie beim Einsatz von Natronlauge als Additiv, wodurch die verlängerten Reaktionszeiten erklärt werden könnten.

Einfluss der Reaktionstemperatur

Aus den Untersuchungen der in der Literatur beschriebenen Systeme hat sich gezeigt, dass die Reaktionstemperatur und der Wasserstoffdruck die Leistung der Katalysatoren stark beeinflussen können, weshalb deren Einfluss auf den Katalysator $0,5\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ untersucht wurde.

In einem Temperaturbereich von $T = 75\text{ °C}$ bis $T = 125\text{ °C}$ stieg die Aktivität der Katalysatoren monoton an, wodurch eine Verringerung der Reaktionsdauer bis zum vollständigen Umsatz von 210 Minuten auf 90 Minuten erreicht werden konnte, wie in Abbildung 25 a dargestellt. Bei Reaktionstemperaturen von 125 °C bis 175 °C erwies sich der Katalysator als annähernd gleich aktiv. Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Selektivität war stark ausgeprägt, da bei einer Reaktionstemperatur von 125 °C und 150 °C die höchsten Selektivitäten erreicht wurden (Abbildung 25 b). Diese erzielten eine AnfangsSelektivität von 40 %. Bei 175 °C sank die Selektivität erheblich, da die Löslichkeit der Reaktanden in Wasser bei hohen Temperaturen ansteigt und somit die Readsorption und Überhydrierung von Cyclohexen begünstigt wird. Bei niedrigeren Temperaturen als 125 °C sank die Selektivität ebenfalls, da die Desorption von Cyclohexen durch die Erhöhung der Temperatur begünstigt wird, während die Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan kaum durch die Temperaturänderung beeinflusst werden kann. Daher wird bei niedrigeren Temperaturen die Hydrierung begünstigt und bei Temperaturen zwischen 125 °C und 150 °C die Desorption bevorzugt.¹²

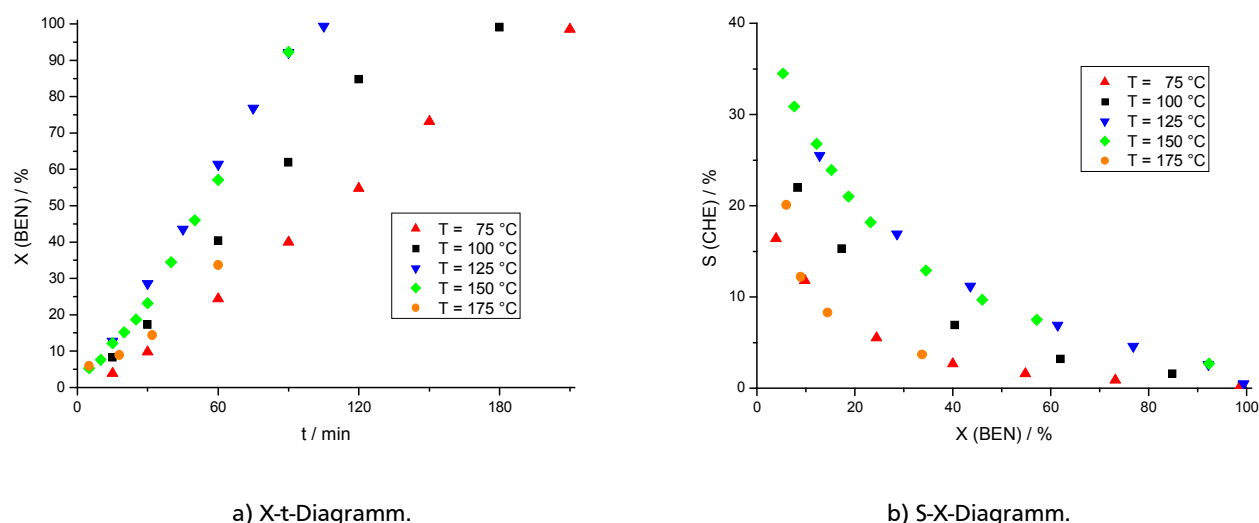


Abbildung 25: Variation der Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen:

$m(0,5\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,5\text{ g}$, $p = 20\text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50\text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100\text{ mL}$, $v_r = 1000\text{ min}^{-1}$.

Einfluss des Wasserstoffdrucks

Die Variation des Wasserstoffdrucks von 10 bar bis 40 bar beeinflusste sowohl die Aktivität als auch die Selektivität des Katalysators. Wie Abbildung 26 zeigt, stieg die Aktivität des Katalysators mit

zunehmendem Druck an, wobei die Aktivität des Katalysators bei einem Druck von $p = 20$ bar und $p = 30$ bar identisch war. Möglicherweise ist in diesem Druckbereich die Hydrierung weniger von der eingesetzten Wasserstoffmenge abhängig als von Sorptionsprozessen. Die niedrige Aktivität des Katalysators bei einem Wasserstoffdruck von 10 bar sowie die hohe Aktivität bei 40 bar lässt sich durch die Verfügbarkeit von Wasserstoff an der Katalysatoroberfläche erklären, da bei hoher Bedeckung mit Wasserstoff ($p = 40$ bar) das adsorbierte Benzol schnell hydriert werden kann, allerdings auf Kosten der Selektivität. Diese stieg bis zu einem Druck von 30 bar und sank dann wieder ab. Folgt man der These von Hu und Chen,²⁸ findet eine Konkurrenzadsorption der Edukte (Wasserstoff und Benzol) statt, da alle Reaktanden an den gleichen Aktivzentren adsorbieren, also muss ein bestimmtes H_2/BEN -Verhältnis auf der Katalysatoroberfläche vorliegen, um eine möglichst hohe Selektivität zu Cyclohexen zu erzielen. Ein Bedeckungsgrad an Wasserstoff, der dem Dreifachen des Benzol-Bedeckungsgrades entspricht, würde zwar die höchste Aktivität erzeugen, allerdings würde dieses Verhältnis eher zu niedrigeren Selektivitäten zu Cyclohexen führen, da die Folgehydrierung bevorzugt wäre. Das optimale Verhältnis zwischen adsorbierter Menge an Benzol und Wasserstoff ist anscheinend bei einem Wasserstoffdruck von 30 bar erreicht, da hier eine Ausbeute von 9 % bei einem Umsatz von 53 % erzielt wird.

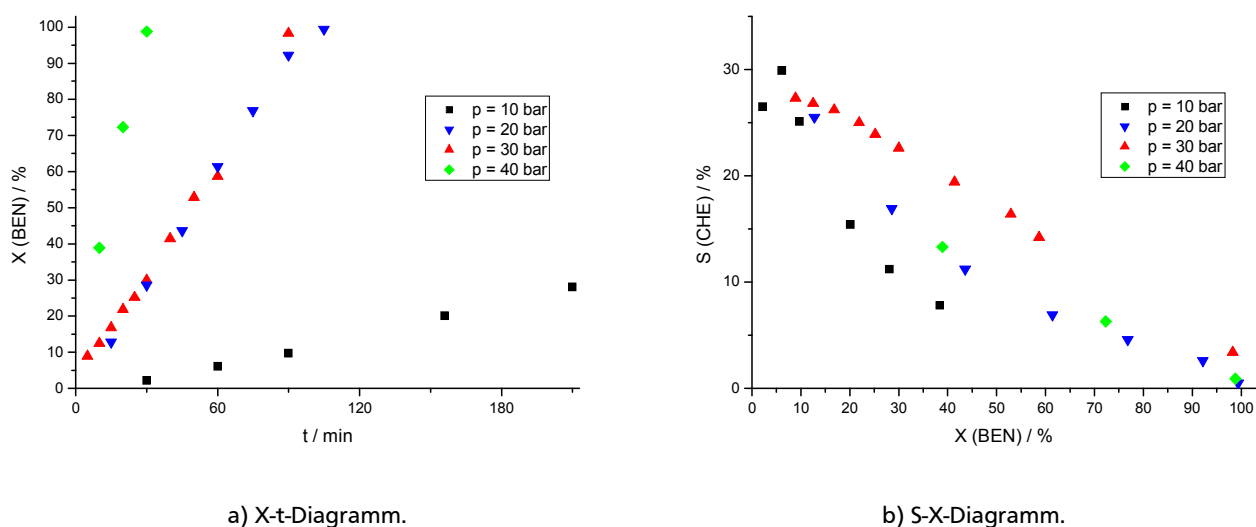


Abbildung 26: Variation des Wasserstoffdrucks. Reaktionsbedingungen:

$m(0,5Ru/Al_2O_3) = 0,5$ g, $T = 125$ °C, $V(BEN) = 50$ mL, $V(H_2O) = 100$ mL, $v_r = 1000$ min⁻¹.

Milone et al.²⁶ verwendeten ebenfalls ein Katalysatorsystem, welches nur aus Ruthenium und Aluminiumoxid bestand und erreichten eine Ausbeute von 7 %. Alle anderen Katalysatorsysteme enthalten Additive oder Zweitmetalle und sind daher schwer mit diesem sehr einfachen System zu vergleichen. Die hier erreichte Ausbeute von 9 % ist zwar nicht deutlich höher als bei Milone et al.,²⁶ allerdings ist die Raum-Zeit-Ausbeute (Abschnitt 2.3) mit einem Wert von 1997 g_{CHE} g_{Ru}⁻¹ h⁻¹ die höchste jemals erzielte RZA. Auch die mit Additiven verwendeten Katalysatorsysteme erreichten

maximal eine RZA von $1086 \text{ g}_{\text{CHE}} \text{ g}_{\text{Ru}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Es ist also auch mit einem sehr einfachen Katalysatorsystem möglich, einen leistungsstarken Katalysator herzustellen. Die Verwendung des Katalysators mit kleinen Mengen von Natriumdicyanamid führte zu einer drastischen Abnahme der Aktivität bei gleichbleibender Selektivität. Aufgrund der deutlichen Erhöhung der Reaktionszeit kann man davon ausgehen, dass die DCA-Ionen einen Großteil der Ruthenium-Aktivzentren blockieren (Abschnitt 8, Tabelle 68, S. 127).

5.2. Das Katalysatorsystem Ru/La₂O₃

Die selektive Hydrierung von Benzol wurde anschließend mit dem von Mitsui und Fukuoka entwickelten Katalysator Ru/La₂O₃²⁰ eingehender untersucht, da sich dieser Katalysator durch gute Selektivitäten zu Cyclohexen sowie eine sehr einfache Präparationsmethode auszeichnete. Außerdem handelt es sich um einen geträgerten Katalysator, welcher im Gegensatz zu den Vollkatalysatoren von Nagahara et al.²¹ oder Sun et al.⁴⁵⁻⁵⁰ nur einen geringen Edelmetallanteil besitzt. In den nachfolgenden Abschnitten wurde systematisch der Einfluss der Reaktionsparameter Additiv, Rutheniumanteil sowie Temperatur und Wasserstoffdruck und außerdem die Kinetik der Reaktion sowie mögliche Stofftransportlimitierungen untersucht. Des Weiteren wurde die Hydrierung von Cyclohexen untersucht, um Rückschlüsse auf das Verhalten von Cyclohexen im Reaktionssystem zu erhalten.

5.2.1. Optimierung des Additivs

Für das Katalysatorsystem Ru/Al₂O₃ erwiesen sich DCA-basierte ionische Flüssigkeiten als die Additive, mit denen die höchsten Selektivitäten erreicht wurden. Aus diesem Grund wurden für das neue Katalysatorsystem Ru/La₂O₃ nur DCA-basierte ionische Flüssigkeiten sowie das Salz NaDCA als kostengünstige Alternative zu den ILs als Additiv verwendet. Bei sonst gleichbleibenden Reaktionsbedingungen wurde jeweils eine äquimolare Menge an Additiv in der wässrigen Phase gelöst und anschließend auf dessen Eignung als Additiv in der selektiven Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen überprüft.

Die Aktivitäten der Katalysatorsysteme zeigten deutliche Unterschiede und ließen sich in drei Bereiche einteilen, wobei nur das System mit der IL [BMPL][DCA] eine hohe Aktivität erreichte (Abbildung 27 a). Während die Additive mit Na⁺ und [B3MPyr]⁺ als Kationen noch moderate Umsätze erzielten, erreichten die Experimente mit den Kationen [BMIM]⁺, [NCPMIM]⁺, [HOEMIM]⁺ nur noch einen Umsatz von maximal 15 % nach 6 Stunden. Diese letztgenannten Additive sind also nicht für die selektive Hydrierung geeignet. Im Vergleich der Selektivitäten war vor allem die Verwendung von NaDCA vorteilhaft, da dieses Additiv über den gesamten Umsatzbereich die höchsten Selektivitäten erzielte, während die anderen Additive zwar ähnliche

Anfangsselektivitäten von etwa 70 % erreichten, die aber bei höheren Umsätzen deutlicher sanken (Abbildung 27 b). Das Katalysatorsystem mit NaDCA erreichte eine Ausbeute von 10 % bei einem Umsatz von 35 %. Die niedrigere Selektivität der ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu NaDCA kann mit einer Konkurrenzadsorption der aromatischen Kationen an den Aktivzentren erklärt werden, wodurch die Anzahl der Rutheniumzentren stärker ausgedünnt wird. Möglicherweise werden hier, anders als bei Ru/Al₂O₃, nicht die aktivsten Zentren blockiert, die zur Totalhydrierung führen würden, sondern eher die Zentren, die Benzol selektiv hydrieren.

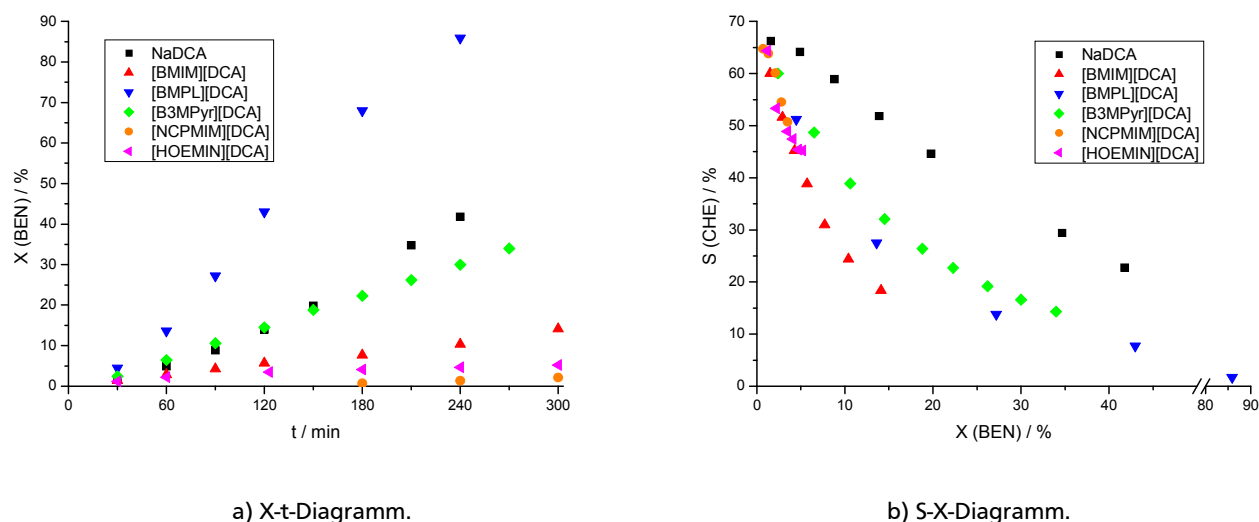


Abbildung 27: Variation der DCA-basierten Additive. Reaktionsbedingungen: m (1Ru/La₂O₃) = 0,5 g, n (Add.) = 110 µmol, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹.

Als weitere stickstoffbasierte Additive wurden verschiedene Amine verwendet, da Fan et al.⁴⁰ mit organischen Additiven die Ausbeute an Cyclohexen auf 23 % steigern konnten. Im Vergleich zum Katalysatorsystem mit NaDCA erreichten die Versuche sowohl eine niedrigere Aktivität als auch eine geringere Selektivität, wodurch eine Ausbeute von nur 5 % erzielt wurde. Die Anfangsselektivitäten von etwa 60 % entsprachen ungefähr der des Versuchs mit NaDCA, allerdings war die Abnahme mit steigendem Umsatz deutlich stärker ausgeprägt (Abbildung 28).

Die hier erhaltenen Ergebnisse entsprechen denen von Fan et al.,⁴⁰ da in deren Versuchen zusätzlich Zinksulfat als Additiv verwendet wurde, welches ohne organische Additive eine Ausbeute von 20 % erzielte. Der Versuch ohne Zinksulfat erreichte nur eine Ausbeute von 5 %. Aus den Untersuchungen des Einflusses der verschiedenen stickstoffbasierten Additive lässt sich sagen, dass Natriumdicyanamid das Geeignetesten bei den gewählten Reaktionsbedingungen ist. Daher wurde für die systematische Untersuchung der Reaktionsparameter dieses Additiv gewählt.

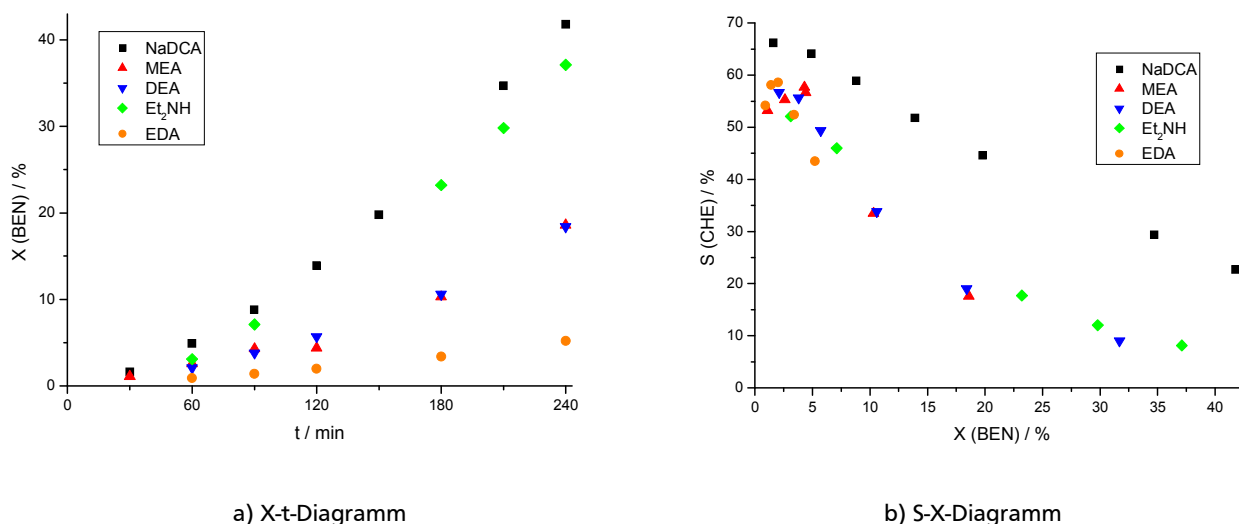
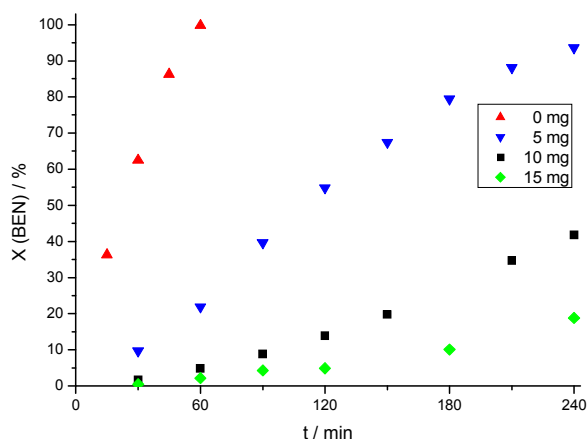


Abbildung 28: Variation der N-basierten Additive. Reaktionsbedingungen: $m(1\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3) = 0,5 \text{ g}$, $n(\text{Add.}) = 110 \mu\text{mol}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 20 \text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$, $v_r = 1000 \text{ min}^{-1}$.

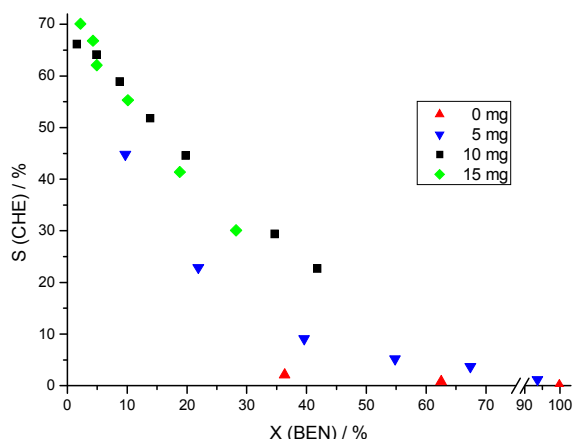
5.2.2. Optimierung der Reaktionsbedingungen

Einfluss der Menge an Additiv und Ruthenium

Wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben, hat die Menge des Additivs großen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators und die Selektivität zu Cyclohexen. Die Variation der Menge an NaDCA wurde im Bereich von 0 mg bis 15 mg durchgeführt. Die Verwendung von NaDCA als Additiv erhöhte die Selektivität zu Cyclohexen im Vergleich zum Versuch ohne Additiv deutlich, da ohne Additiv praktisch kein Cyclohexen gebildet und Benzol vollständig zu Cyclohexan hydriert wurde (Abbildung 29). Die Anfangsselektivitäten stiegen auf 70 % unter Verwendung von 10 mg oder 15 mg NaDCA, allerdings sank gleichzeitig die Aktivität des Katalysators. Während der Katalysator ohne Additiv nach 60 Minuten vollständigen Umsatz erreichte, konnte der Katalysator mit 15 mg NaDCA nach 4 Stunden nur einen Umsatz von 30 % vorweisen. Die zunehmende Menge an Additiv blockiert analog zur Menge an ZnSO_4 immer mehr Aktivzentren bis der Katalysator völlig inaktiv wird. Bemerkenswert ist der kleine Bereich an NaDCA-Menge, in dem das Additiv die Selektivität positiv beeinflusst und eine noch befriedigende Aktivität zulässt. Beim Einsatz von 5 mg ist der Katalysator zwar aktiv, allerdings sind nicht genug aktive Zentren blockiert, woraus eine niedrigere Selektivität resultiert. Die hohe Selektivität unter Verwendung von 15 mg korrespondiert mit einer drastischen Aktivitätsabnahme, weshalb nur der Einsatz von 10 mg NaDCA ein gutes Verhältnis aus Aktivität und Selektivität erzielte.



a) X-t-Diagramm.

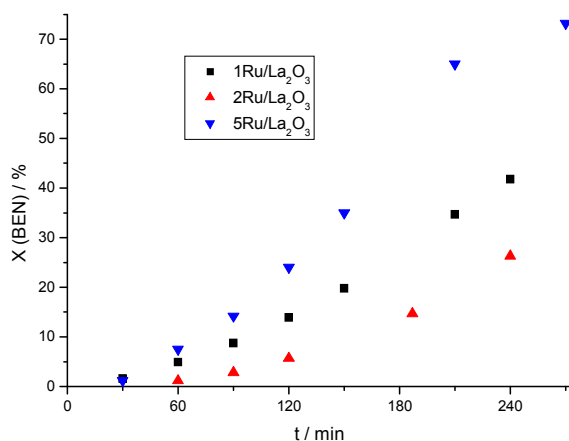


b) S-X-Diagramm.

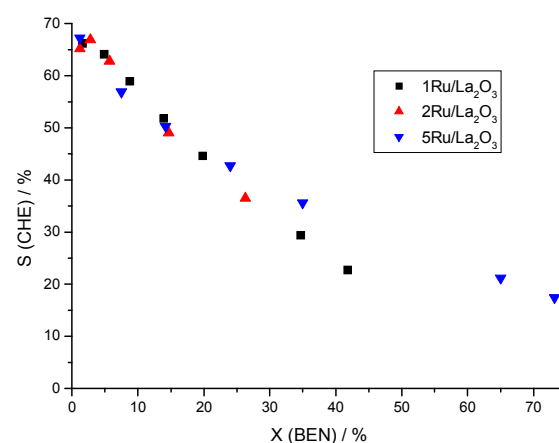
Abbildung 29: Variation der NaDCA-Menge. Reaktionsbedingungen: $m(1\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3) = 0,5 \text{ g}$,

Add.: NaDCA, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 20 \text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$, $v_r = 1000 \text{ min}^{-1}$.

Die Menge an eingesetztem Aktivmetall besitzt generell einen großen Einfluss auf die Aktivität. Auch die Selektivität wird davon stark beeinflusst, wenn man der zuvor erwähnten Struktursensitivität der selektiven Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen folgt. Bei den eingesetzten Katalysatoren wurde das molare Additiv/Ru-Verhältnis auf 2,3 festgesetzt, welches dem oben aufgeführten Versuch (Abbildung 29) mit 0,5 g $1\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$ und 10 mg NaDCA entspricht (■).



a) X-t-Diagramm.



b) S-X-Diagramm.

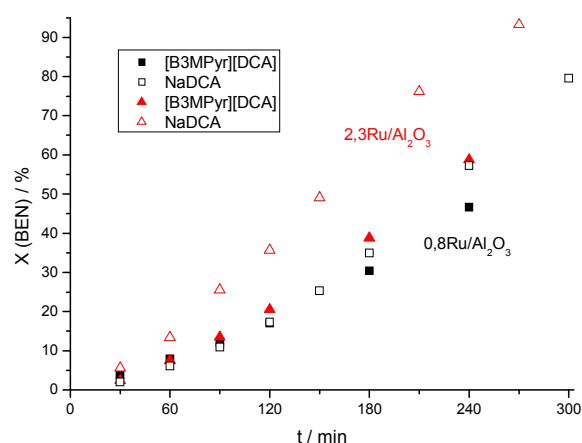
Abbildung 30: Variation des Rutheniumanteils. Reaktionsbedingungen: $m(\text{Kat.}) = 0,5 \text{ g}$,

NaDCA/Ru = 2,3, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 20 \text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$, $v_r = 1000 \text{ min}^{-1}$.

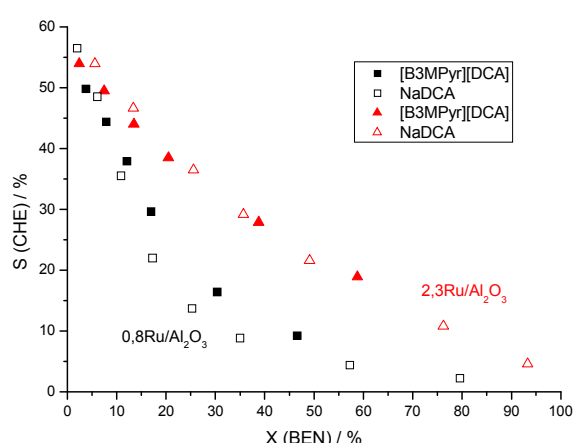
Die Variation des Rutheniumanteils zwischen 1 Ma.-% und 5 Ma.-% beeinflusste vor allem die Aktivität der Katalysatoren, da die Selektivitäten zu Cyclohexen erst bei höheren Umsätzen unterscheidbar wurden. Der Katalysator $5\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$ erwies sich als das aktivste System, während

der Katalysator mit 2 Ma.-% Ru die niedrigste Aktivität erreichte. Die Anfangsselektivitäten der Katalysatoren lagen bei 70 %, und erst ab einem Umsatz von 30 % erzielte der Katalysator mit 5 Ma.-% Ru höhere Selektivitäten, woraus eine Ausbeute von 14 % resultierte. Die geringeren Abweichungen im Selektivität-Umsatz-Diagramm lassen sich durch ähnliche Partikelgrößen erklären, wenn es sich um eine struktursensitive Reaktion handelt, wodurch vergleichbare Selektivitäten zu Cyclohexen erreicht werden würden.

Zur Überprüfung der Eignung von Natriumdicyanamid als Additiv wurde NaDCA in der Hydrierung von Benzol mit den auf Aluminiumoxid geträgerten Katalysatoren eingesetzt und mit den Versuchen, in denen die IL [B3MPyr][DCA] äquimolar verwendet wurde, verglichen. Die Aktivität des Katalysators $2,3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ konnte durch die Verwendung von NaDCA im Vergleich zur IL deutlich erhöht werden, während die Aktivität des Katalysators mit dem geringeren Rutheniumanteil für beide Additive vergleichbar war (Abbildung 31 a). Die Zunahme der Aktivität lässt sich, wie bereits für die mit Lanthanoxid geträgerten Katalysatoren vermutet, mit einer partiellen Blockierung der Aktivzentren durch das Kation der ionischen Flüssigkeit erklären. Die Selektivitäten zu Cyclohexen unterscheiden sich im Vergleich der beiden Additive nur geringfügig (Abbildung 31 b). Dadurch kann die Theorie der Adsorption des Anions an die aktivsten Rutheniumzentren bestätigt werden, wodurch die Folgehydrierung zu Cyclohexan unterdrückt wird. Bei äquimolarem Einsatz der Additive steht die gleiche Menge des Anions zur Verfügung und somit kann die gleiche Anzahl an Aktivzentren blockiert werden, weshalb annähernd gleiche Selektivitäten erhalten werden. So ergaben sich Anfangsselektivitäten von 60 % und eine Ausbeute von 11 %. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Ergebnisse bei Verwendung von NaDCA und [B3MPyr][DCA] wurde anschließend nur noch mit NaDCA als Additiv gearbeitet.



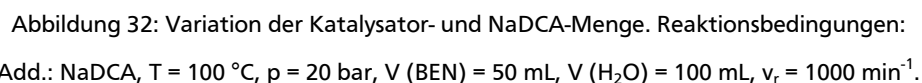
a) X-t-Diagramm.



b) S-X-Diagramm.

Abbildung 31: Vergleich der Additive NaDCA und [B3MPyr][DCA]. Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 1 g, n (DCA) = 0,8 bzw 0,22 mmol, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H_2O) = 100 mL, v_r = 1000 min^{-1} .

Die Anzahl an Aktivzentren kann nicht nur durch die Erhöhung des Metallanteils im Katalysator gesteigert werden, sondern auch durch die Erhöhung der Katalysatormasse. Da der Katalysator 5Ru/La₂O₃ erst bei hohen Umsatzgraden höhere Selektivitäten erzielte (Abbildung 30), wurde die Masse der Katalysatoren mit einem Rutheniumanteil von 1 Ma.-%, 2 Ma.-% sowie 5 Ma.-% von 0,5 g auf 2 g beziehungsweise 3 g erhöht und die Menge an NaDCA entsprechend angepasst. Im Vergleich zu dem Versuch mit 0,5 g 5Ru/La₂O₃ und 50 mg NaDCA, der hier als Referenz dient (■), konnte durch die Erhöhung der Katalysatormasse die Aktivität der Katalysatoren gesteigert werden (Abbildung 32 a). Vor allem das Experiment mit 3 g 1Ru/La₂O₃ (▲) erreichte schon nach 180 Minuten vollständigen Umsatz, woraus eine Steigerung der Aktivität um den Faktor 2 im Vergleich zu dem Referenzexperiment resultiert. In den Versuchen mit dem gleichen NaDCA/Ru-Verhältnis von 2,3 erzielte der Katalysator mit der geringsten Beladung die höchste Aktivität, während der Katalysator mit 5 Ma.-% Ru unter Verwendung einer höheren Katalysatormasse einen niedrigeren Umsatz erreichte (◆). Da aus der größeren Menge an Ruthenium auch eine erhöhte Menge an Natriumdicyanamid resultiert, könnte es neben der selektiven Vergiftung der aktivsten Rutheniumzentren noch zu einer Änderung der Löslichkeiten der organischen Komponenten in der wässrigen Phase kommen. Dadurch würde die Aktivität der Katalysatoren herabgesetzt, ähnlich der von Odenbrand et al.¹⁷ beschriebenen verringerten Löslichkeit von Benzol, Cyclohexen und Cyclohexan in Wasser durch den Zusatz von Natronlauge.



Die Variation der Katalysatormasse besaß nur einen sehr geringen Einfluss auf die Selektivität zu Cyclohexen (Abbildung 32 b). Hier wurden Anfangsselectivitäten von 60 % bis 70 % erreicht. Die

praktisch identischen Selektivität-Umsatz-Verläufe weisen auf ähnliche Ruthenium-Partikelgrößen der verschiedenen Katalysatoren hin, da unter diesen Umständen identische Selektivitäten bei gleichem Umsatz erreicht werden würden. Im Vergleich der Ausbeute-Zeit-Verläufe, die in der nachfolgenden Abbildung dargestellt sind, ist zu erkennen, dass die Katalysatoren mit verschiedenen Rutheniumanteilen und verschiedenen Katalysatoreinwaagen alle eine annähernd gleiche maximale Ausbeute von 13 % bis 14 % erreichten. Diese unterschieden sich nur in der für die maximale Ausbeute benötigte Reaktionszeit.

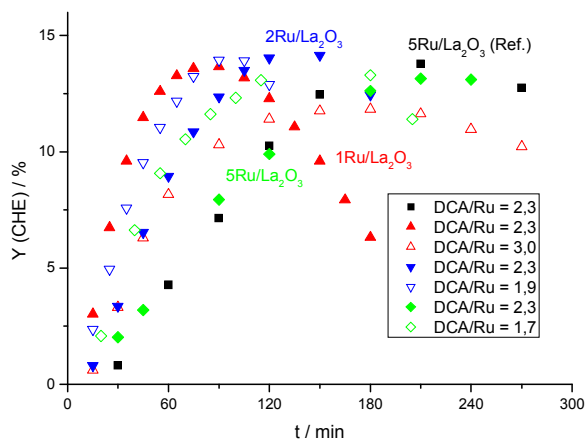
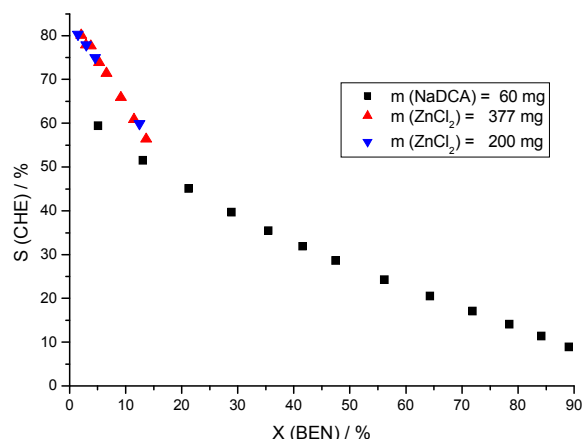
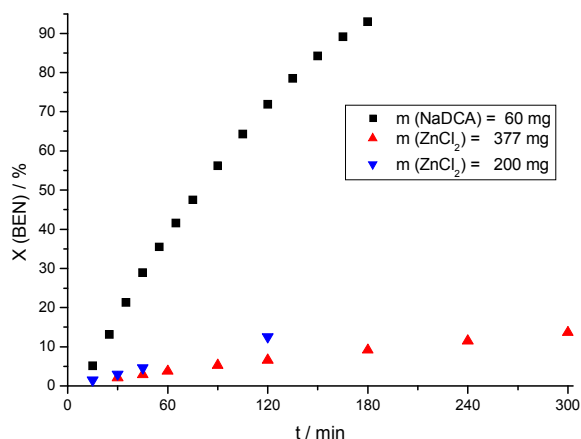


Abbildung 33: Vergleich der Ausbeuten in der Variation der Katalysator- und NaDCA-Menge.

Reaktionsbedingungen: Add.: NaDCA, $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 20\text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50\text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100\text{ mL}$, $v_r = 1000\text{ min}^{-1}$.

Einfluss von Zink im Katalysatorsystem

Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, wird durch den Zusatz eines Zinksalzes in der wässrigen Phase die Selektivität zu Cyclohexen deutlich erhöht und daher haben sich diese als das Additiv der Wahl herausgestellt. Die Verwendung des Katalysators $1\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$ und Zinkchlorid als Additiv in der wässrigen Phase (Abbildung 34) führte zu hohen Anfangsselectivitäten von 80 %, wobei die Aktivität des Katalysators deutlich herabgesetzt wurde. Die Zinkionen scheinen einen zu großen Teil der Aktivzentren zu blockieren, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit stark sinkt. Im Vergleich zu dem Experiment mit Natriumdicyanamid als Additiv war zwar die Selektivität erhöht, allerdings war die Aktivität des Katalysators zu gering.



a) X-t-Diagramm.

b) S-X-Diagramm.

Abbildung 34: ZnCl_2 als Additiv. Reaktionsbedingungen: $m(1\text{Ru/La}_2\text{O}_3) = 3 \text{ g}$,

$T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 20 \text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$, $v_r = 1000 \text{ min}^{-1}$.

Die Kombination von Zinkchlorid und NaDCA führte zu einer vollständigen Inaktivierung des Katalysators, wie in Tabelle 8 dargestellt. Selbst durch eine Verringerung der zugesetzten Mengen an ZnCl_2 und NaDCA unter die sonst verwendete Menge an NaDCA konnte kein aktiver Katalysator generiert werden. Möglicherweise blockieren die Zink- und die NaDCA-Ionen ähnliche Aktivzentren, wodurch eine vollständige Inhibierung des Katalysators erfolgte.

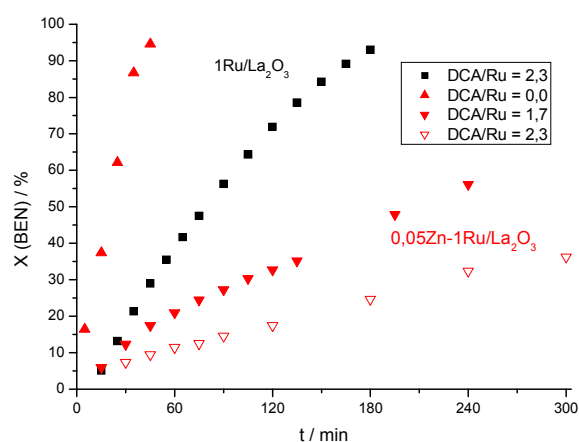
Tabelle 8: Vergleich der Katalysatoren mit Zinkchlorid und NaDCA. Reaktionsbedingungen:

$T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 20 \text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$, $v_r = 1000 \text{ min}^{-1}$.

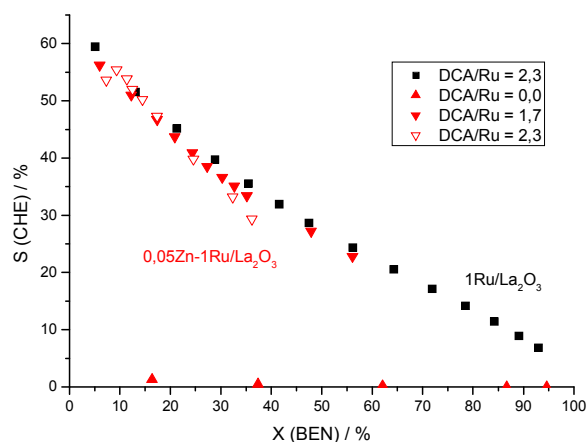
Katalysator	$m(\text{Kat.})$ / g	$n(\text{NaDCA})$ / mmol	$n(\text{ZnCl}_2)$ / mmol	$X_{45 \text{ min}}(\text{BEN})$ / %
1Ru/La ₂ O ₃	3	0,7	0,0	36
1Ru/La ₂ O ₃	3	0,0	1,5	5
1Ru/La ₂ O ₃	3	0,7	0,8	0
2Ru/La ₂ O ₃	2	0,9	0,0	12
2Ru/La ₂ O ₃	2	0,6	0,4	0

Aufgrund des positiven Einflusses von Zink als Zweitmetall in der Literatur wurde ein Katalysator präpariert, der neben 1 Ma.-% Ruthenium noch 0,05 Ma.-% Zink besaß. Das molare Verhältnis von Zink zu Ruthenium entspricht dem von Sun et al.⁴⁷ Der Katalysator mit Zink als Zweitmetall bildete ohne den Zusatz von NaDCA kein Cyclohexen und erreichte nach 45 Minuten vollständigen Umsatz, somit verhielt er sich wie der Katalysator ohne Zinkanteil (Abbildung 35). Durch die Verwendung von NaDCA wurde die Selektivität zu Cyclohexen auf Kosten der Aktivität erhöht, und es konnte eine Anfangsselectivität von 60 % erreicht werden (Abbildung 35 b). Im Vergleich der Katalysatoren mit und ohne Zweitmetall erzielten die Katalysatoren annähernd gleiche

Selektivitäten zu Cyclohexen bei sehr unterschiedlichen Aktivitäten. Der Katalysator ohne Zink als Zweitmetall (■) konnte Benzol nach 3 Stunden vollständig hydrieren, während der Ru-Zn-Katalysator (▼) selbst bei verringerter NaDCA-Zugabe nur 60 % Umsatz nach 4 Stunden erreichte. Aus diesen Untersuchungen lässt sich folgern, dass die Verwendung von Zink, sowohl als Zweitmetall als auch als Additiv, keinen positiven Einfluss auf die Leistung des hier verwendeten Katalysators besitzt. Die Experimente mit Zink als Zweitmetall zeigen, dass die Zinkspezies einen größeren Teil der Rutheniumzentren blockiert und so die Aktivität des Katalysators herabsetzt. Die positive Wirkung, die Zink in den Katalysatorsystemen der Literatur besitzt, kann in Anwesenheit von NaDCA nicht erzielt werden.



a) X-t-Diagramm.



b) S-X-Diagramm.

Abbildung 35: Zink als Zweitmetall. Reaktionsbedingungen: Add.: NaDCA,
 $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 20\text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50\text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100\text{ mL}$, $v_r = 1000\text{ min}^{-1}$.

5.2.3. Hydrierung von Cyclohexen

In einer selektiven Hydrierung zu einem gewünschten Zwischenprodukt muss ein geeigneter Katalysator das Edukt hydrieren und optimalerweise die Folgehydrierung des Zwischenprodukts unterdrücken, um hohe Selektivitäten des Intermediats zu erreichen. Daher wurde nun die Hydrierung von Cyclohexen untersucht.

Die katalytische Aktivität von Lanthanoxid konnte erwartungsgemäß ausgeschlossen werden, da kein Umsatz zu beobachten war (Tabelle 9, Eintrag 1). Unter Verwendung des Katalysators $1\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$ wurde zwar Benzol vollständig hydriert, allerdings konnte kein Umsatz erzielt werden, wenn das Zwischenprodukt Cyclohexen als Edukt eingesetzt wurde (Tabelle 9). Die Inaktivität des Katalysators konnte weder durch die Verwendung einer wässrigen Phase noch durch die Zugabe von Natriumdicyanamid beeinflusst werden (Eintrag 2 bis 4). Des Weiteren führte die Erhöhung der Reaktionstemperatur in An- und Abwesenheit von Wasser zu keiner Verbesserung der Aktivität

(Eintrag 11 und 12). Die Variation des Benzol/Cyclohexen-Verhältnisses in der organischen Phase zeigte erst bei einem Einsatz von 50 mL Benzol und 1 mL Cyclohexen einen messbaren Umsatz. Die Verwendung von 5 mL Cyclohexen zu Beginn der Reaktion ließ den Katalysator vollständig inaktiv werden (Eintrag 5 bis 10). Die Inaktivität des Katalysators bei so kleinen Mengen an Cyclohexen ist deshalb überraschend, da während der Hydrierung von Benzol bei einer Ausbeute von 15 % 7,5 mL Cyclohexen vorliegen und die Aktivität des Katalysators erhalten bleibt (Abbildung 33, S. 70). Außerdem wird Cyclohexen in den bereits beschriebenen Experimenten bei Umsätzen gegen 100 % zu Cyclohexan weiterhydriert, also findet die hier gezeigte Inhibierung durch Cyclohexen nicht statt. Durch den Einsatz von Benzol, Cyclohexen und Cyclohexan wurde eine reale Mischung, wie sie in den zuvor durchgeführten Experimenten vorkam, verwendet, allerdings konnte auch unter diesen Bedingungen kein Umsatz erzielt werden. Zur Überprüfung der Ergebnisse wurde ein zweiter Katalysator, der auf Aluminiumoxid geträgert war, eingesetzt. Auch mit diesem Katalysator konnte Cyclohexen nicht hydriert werden, während die Aktivität des Katalysators durch die Hydrierung von Benzol bestätigt werden konnte (Eintrag 16 bis 19).

Tabelle 9: Hydrierung von Cyclohexen. Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 0,5 g,

T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹.

Eintrag	Katalysator	V (BEN) / mL	V (CHE) / mL	V (H ₂ O) / mL	t / min	X (BEN) / %
1	La ₂ O ₃ ^a	50	0	100	240	0
2	1Ru/La ₂ O ₃	50	0	100	45	99
3	1Ru/La ₂ O ₃	0	50	100	90	<1
4	1Ru/La ₂ O ₃ ^a	0	50	100	30	<1
5	1Ru/La ₂ O ₃	50	1	100	90	99
6	1Ru/La ₂ O ₃	45	5	100	60	<1
7	1Ru/La ₂ O ₃	40	10	100	90	<1
8	1Ru/La ₂ O ₃	25	25	100	60	<1
9	1Ru/La ₂ O ₃ ^a	25	25	100	45	<1
10	1Ru/La ₂ O ₃ ^a	1	50	100	60	<1
11	1Ru/La ₂ O ₃ ^b	0	50	100	30	<1
12	1Ru/La ₂ O ₃ ^c	0	100	0	60	<1
13	La ₂ O ₃ ^a	25	25 (CHA)	100	90	<1
14	1Ru/La ₂ O ₃	45	5 + 5 (CHA)	100	80	<1
15	1Ru/La ₂ O ₃	45	5 + 15 (CHA)	100	60	<1
16	1Ru/Al ₂ O ₃	0	50	100	60	<1
17	1Ru/Al ₂ O ₃	0	100	0	60	<1
18	1Ru/Al ₂ O ₃	50	0	100	120	73
19	1Ru/Al ₂ O ₃ ^d	50	0	100	240	22

^a: 10 mg NaDCA, ^b: T = 100 und 200 °C, ^c: T = 100 und 150 °C, ^d: 5 mg NaDCA

Die hier erhaltenen Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Experimenten der Literatur, da Struijk et al.¹² zeigen konnten, dass die von ihnen verwendeten Katalysatoren Cyclohexen

hydrieren. In Anwesenheit von Wasser ist die Inaktivität der Katalysatoren noch einigermaßen erklärbar, da der Wasserfilm um den Katalysator eine Barriere für Cyclohexen darstellt, da sich dieses sehr schlecht in Wasser löst. Allerdings müsste dennoch eine geringe Aktivität messbar, und der Katalysator dürfte nicht vollständig inaktiv sein. In Abwesenheit einer wässrigen Phase müsste Cyclohexen sehr schnell hydriert werden, da sowohl Cyclohexen als auch Wasserstoff die Aktivzentren einfach erreichen können. Da in keiner der Versuchsvarianten Cyclohexen hydriert werden konnte, muss der Katalysator durch die Anwesenheit von Cyclohexen zu Beginn der Reaktion vergiftet werden und so seine Aktivität verlieren. Die Bedeckung der Aktivzentren mit Cyclohexen scheint den Katalysator irreversibel zu vergiften und die Zufuhr von Wasserstoff an die Aktivzentren zu unterbinden. In der Benzolhydrierung adsorbiert Benzol nur an einen Teil der Aktivzentren und Wasserstoff findet noch Adsorptionsplätze, außerdem scheint die Vergiftung der Aktivzentren durch in der Hydrierung entstehendes Cyclohexen nur reversibel zu sein. Durch die entstehenden Mengen an Cyclohexen und Cyclohexan bilden sich Tropfen aus organischen Komponenten, die dann die wässrige Phase passieren und so die organische Phase erreichen können. Dies würde auch erklären, weshalb nie Anfangsselektivitäten von Cyclohexen von 100 %, selbst bei Umsätzen unter 1 %, detektiert werden konnten, da nur durch die Bildung von Cyclohexan die Diffusionsbarriere Wasser überwunden werden kann. Die Inaktivität des Rutheniumkatalysators entspricht der Literatur, da für die heterogen-katalysierte Cyclohexenhydrierung Pt-Katalysatoren verwendet werden.⁸¹ Stanley et al. untersuchten bimetallische Pt-Ru-Katalysatoren und konnten zeigen, dass der monometallische Ru-Katalysator vollkommen inaktiv war, während der Einsatz von Platin die Hydrierung von Cyclohexen katalysierte. Ansonsten wurde Ruthenium nur als in ionischen Flüssigkeiten stabilisierten Nanopartikeln⁸² beziehungsweise als homogene Metallkomplexe⁸³ eingesetzt und nicht als geträgertes Ruthenium. In den Experimenten von Struijk et al.¹² wurde auch immer Zinksulfat als Additiv in der wässrigen Phase eingesetzt. Dieses Salz könnte die Diffusions- und Adsorptionsprozesse so ändern, dass auch die Hydrierung von Cyclohexen stattfindet.

5.2.4. Charakterisierung des Katalysatorsystems Ru/La₂O₃

Die Charakterisierung der auf Lanthanoxid geträgerten Katalysatoren erfolgte mittels CO-Chemisorption und XPS-Analyse, da H₂-Chemisorption aufgrund der partiellen Reduzierbarkeit von Lanthanoxid nicht angewendet werden konnte.

Wie in Abbildung 30 (S. 67) dargestellt, erreichten die Katalysatoren mit unterschiedlichen Rutheniumanteilen von 1 Ma.-%, 2 Ma.-% und 5 Ma.-% bis zu einem Umsatz von 25 % ähnliche Selektivitäten und mussten daher ähnliche Partikeldurchmesser des Rutheniums aufweisen, im Gegensatz zu den Katalysatoren, die mit Aluminiumoxid geträgert sind. In der CO-Chemisorption

dieser Katalysatoren wurden nur geringe Mengen an Kohlenmonoxid adsorbiert ($1,9 \mu\text{mol g}_{\text{Kat.}}^{-1}$ bis $2,8 \mu\text{mol g}_{\text{Kat.}}^{-1}$), woraus sich ähnliche Partikelgrößen für die Aktivzentren ableiten lassen. Aufgrund dieser geringen Mengen an adsorbiertem CO und der hohen Reduktionstemperatur von 400°C , die notwendig war, um stabile Katalysatoren herzustellen, kann von einer partiellen Reduktion von Lanthanoxid ausgegangen werden, welches dann die Rutheniumpartikel teilweise bedeckt. Die auf Lanthanoxid geträgerten Rutheniumkatalysatoren werden also von einem SMSI-Effekt (Strong-Metal-Support-Interaction) beeinflusst.⁸⁴ Dieser führt zu einer für die selektive Hydrierung von Benzol vorteilhaften Modifizierung der Rutheniumpartikel, weshalb die erforderliche Menge an Aktivmetall in den auf Lanthanoxid geträgerten Katalysatoren Vergleich zu den auf Aluminiumoxid geträgerten nochmals verringert werden konnte, um einen aktiven sowie selektiven Katalysator zu erzeugen. Die Untersuchung der Katalysatoren mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie lieferte einen indirekten Hinweis auf sehr kleine Ru-Partikel, da keine Rutheniumreflexe bestimmt werden konnten. Zudem lag Lanthanoxid aufgrund des hygroskopischen Charakters hauptsächlich als Lanthanhydroxid vor.

Die Untersuchung des Katalysators $1\text{Ru/La}_2\text{O}_3$ mittels XPS vor und nach der Reaktion ergab, dass kleine Mengen an Stickstoff an der Katalysatoroberfläche adsorbiert waren (Abbildung 36). Da bei diesem Experiment nur NaDCA als Additiv eingesetzt wurde, ist somit bewiesen, dass das Dicyanamid-Anion an den Rutheniumzentren adsorbiert und die Katalysatoren folglich durch einen Ensemble-Effekt beeinflusst werden. Das molare N/Ru-Verhältnis an der Oberfläche des Katalysators beträgt 0,18 und entspricht somit dem der Katalysatoren mit Aluminiumoxid als Träger (0,22), obwohl das hier eingestellte Verhältnis zwischen NaDCA und Ruthenium von 2,3 deutlich unter dem zuvor gewählten liegt (3,5). Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass unabhängig vom Trägermaterial immer eine ganz bestimmte Menge an Dicyanamid an den Rutheniumpartikeln adsorbiert und so den Katalysator selektiv vergiftet.

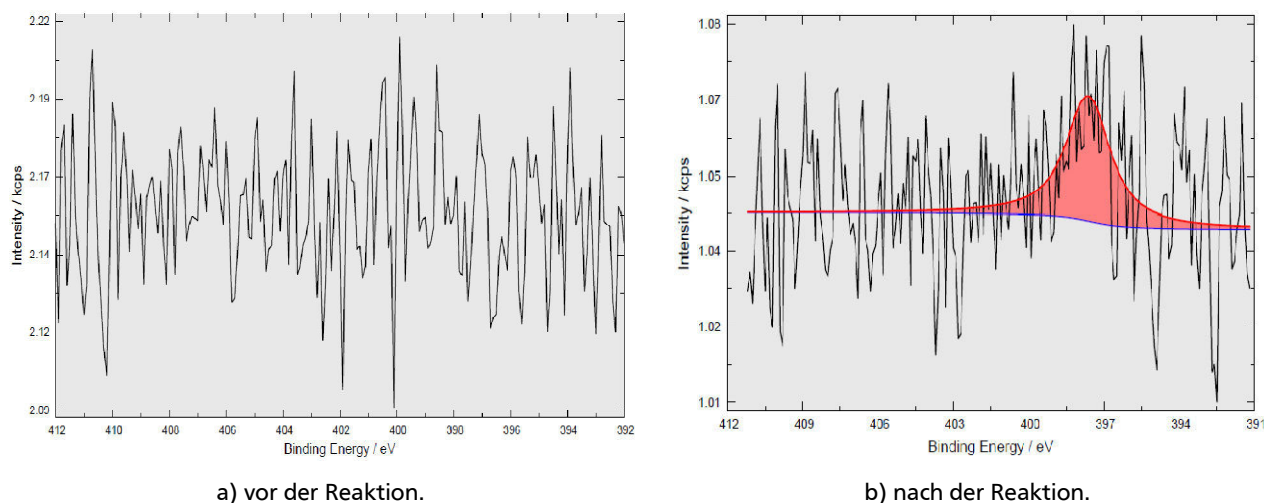


Abbildung 36: N1s-Spektrum von $1\text{Ru/La}_2\text{O}_3$ (BE von N1s = 398 eV).

Außerdem konnte durch die XPS-Analyse gezeigt werden, dass Ruthenium metallisch vorliegt und während der Reaktion seinen Oxidationszustand nicht ändert. Desweiteren konnte die Adsorption von Natriumionen an der Katalysatoroberfläche ausgeschlossen werden.

Aus der Analyse der wässrigen und der organischen Phase mittels ICP-OES, beziehungsweise Massenspektroskopie, konnte ein Leaching des Rutheniums in eine der Phasen ausgeschlossen werden. Die ICP-Untersuchung der wässrigen Phase zeigte bis zur Detektionsgrenze von 0,2 ppm kein Ruthenium und auch in der massenspektroskopischen Analyse der organischen Phase nach der Reaktion konnte aufgrund des fehlenden Isotopenmusters des Rutheniums die Bildung von Ruthenium-Benzol-Komplexen, wie sie in der Literatur beschrieben sind,⁸⁵ ausgeschlossen werden.

5.2.5. Recyclingversuche

Die Stabilität eines Katalysators stellt neben der Aktivität und der Selektivität zum gewünschten Produkt eine der wichtigsten Eigenschaften eines Katalysators dar. Zur Untersuchung der Stabilität des Katalysators wurden Recyclingversuche durchgeführt, bei denen der Katalysator nach dem ersten Hydrierexperiment von der Reaktionslösung getrennt und anschließend getrocknet oder erneut reduziert wurde. Außerdem wurde die erneut zugesetzte Menge an NaDCA variiert, da, wie in Abschnitt 5.1.3 und 5.2.4 gezeigt, eine bestimmte Menge an Natriumdicyanamid an den Rutheniumzentren adsorbiert und somit im Folgeexperiment schon vorhanden ist.

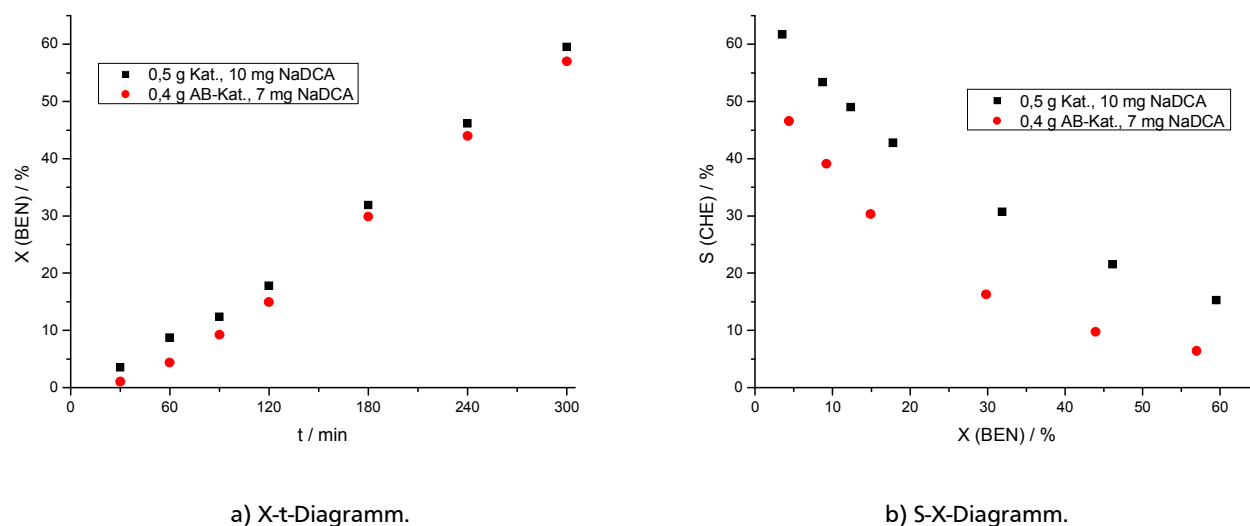


Abbildung 37: Recyclingversuch I: Trocknung bei 100 °C. Reaktionsbedingungen: Kat.: 1Ru/La₂O₃,

$T = 100\text{ °C}$, $p = 20\text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50\text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100\text{ mL}$, $v_r = 1000\text{ min}^{-1}$.

In Abbildung 37 sind die Versuche desselben Katalysators gezeigt, der zwischen den Versuchen lediglich bei 100 °C getrocknet und dann erneut eingesetzt wurde. Die geringere Katalysatormasse resultierte aus der Trennung des Katalysators von der Reaktionslösung durch Filtration sowie durch die Trocknung. Allerdings hatte die verringerte Menge an Katalysator keinen entscheidenden

Einfluss auf dessen Aktivität, da diese die vorherige fast erreichte (Abbildung 37). Die Selektivität zu Cyclohexen sank um etwa 10-15 % bei vergleichbaren Umsätzen, und es wurde eine AnfangsSelektivität von 50 % erreicht. Diese kann möglicherweise durch eine zu geringe Menge an NaDCA erklärt werden, da NaDCA nur in einem kleinen Bereich die Selektivität positiv beeinflusste (Abschnitt 5.2.2).

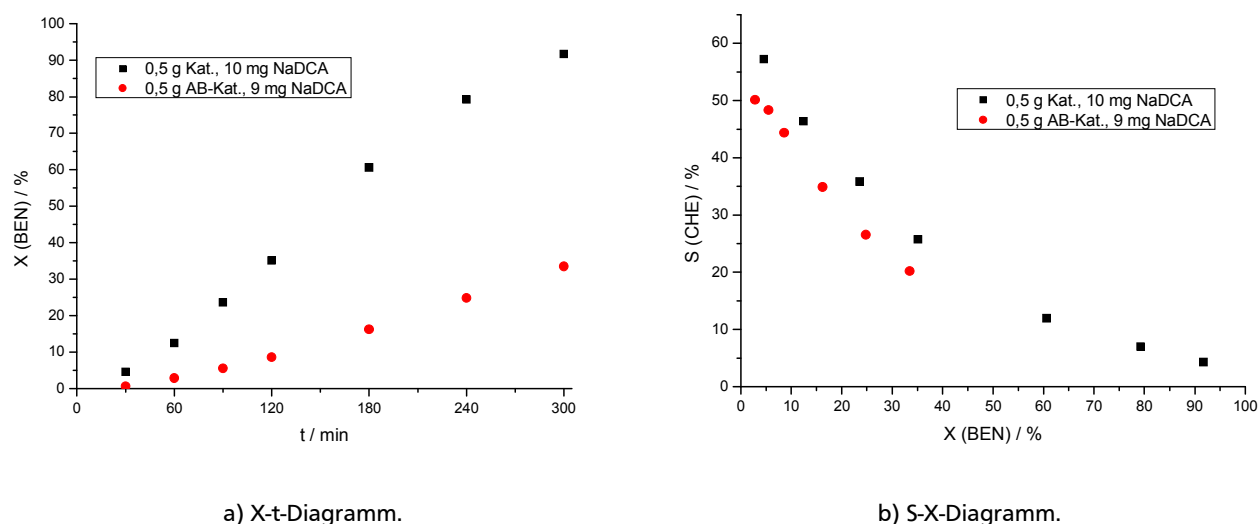


Abbildung 38: Recyclingversuch II: Trocknung bei 100 °C und konstante Katalysatormasse. Reaktionsbedingungen:

Kat.: 1Ru/La₂O₃, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹.

Um eine konstante Katalysatormasse von 0,5 g im zweiten Hydrierexperiment zu erhalten, wurden 2 identische Versuche durchgeführt und nach der Trocknung bei 100 °C vereinigt. Wie in Abbildung 38 dargestellt, erreichte der Katalysator im Wiederholungsexperiment eine deutlich geringere Aktivität als in den ersten Versuchen, wobei die Menge von 9 mg NaDCA zur Abnahme der Aktivität des Katalysators führen könnte. Der Vergleich der Selektivitäten in Abhängigkeit des Umsatzes zeigte ähnliche Selektivitäten, allerdings war die Reaktionszeit zum Erreichen dieser Umsätze im zweiten Experiment deutlich länger. Während ein Umsatz von etwa 35 % im ersten Experiment nach 120 Minuten erhalten wurde, stieg die Reaktionszeit im nachfolgenden Versuch auf 300 Minuten.

Eine schnellere Folgehydrierung des Cyclohexens durch den Ausbaukatalysator (AB-Kat.) konnte durch ein Experiment mit Cyclohexen als Edukt ausgeschlossen werden, da kein Umsatz erzielt wurde (Abschnitt 8, Tabelle 133, S. 149). Außerdem konnte durch ein Experiment ohne NaDCA gezeigt werden, dass der Ausbaukatalysator die ursprüngliche Aktivität aufrechterhält, da auch dieser nach 60 Minuten vollständigen Umsatz zu Cyclohexan erreichte (Abschnitt 8, Tabelle 131, S. 148).

Durch eine erneute Reduktion des Katalysators nach dem ersten Experiment bei 400 °C (Durchführung: s. Abschnitt 4.2.2) sollte dieser von DCA-Resten und sonstigen organischen

Komponenten befreit werden, falls diese hydrierfähig oder desorbierbar sind, um so das ursprüngliche Verhalten wieder zu erreichen. Wie in Abbildung 39 dargestellt, war der Katalysator nach erneuter Reduktion völlig inaktiv, woraus geschlossen werden kann, dass die Reduktion des Ausbaukatalysators zu einer Vergiftung der aktiven Zentren führt, möglicherweise durch die partielle Zerstörung des Dicyanamidanions. Dadurch könnten Ru-N-Verbindungen entstehen, die keine Aktivität in der Hydrierung von Benzol mehr aufweisen, da sie die Aktivkomponente irreversibel vergiften.

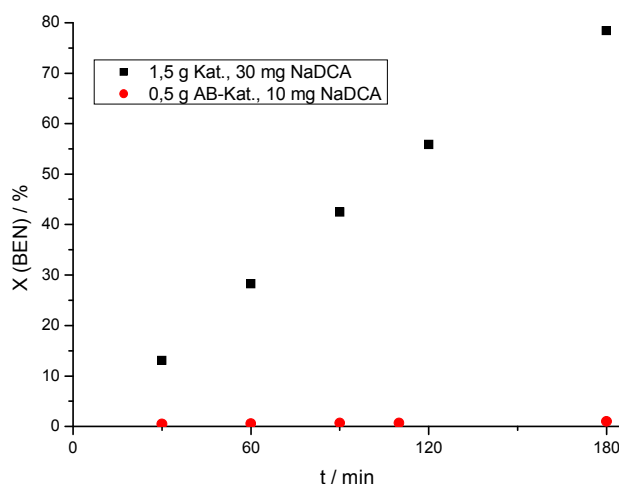
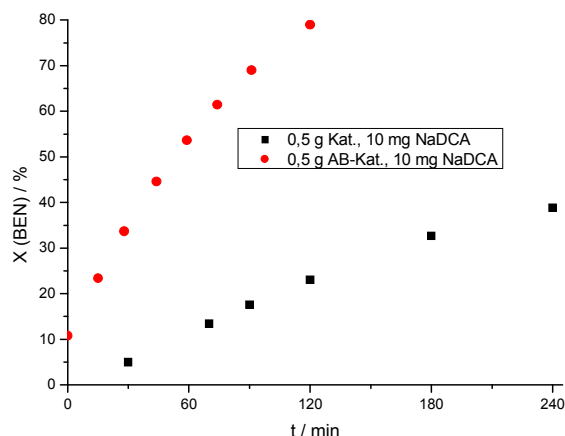
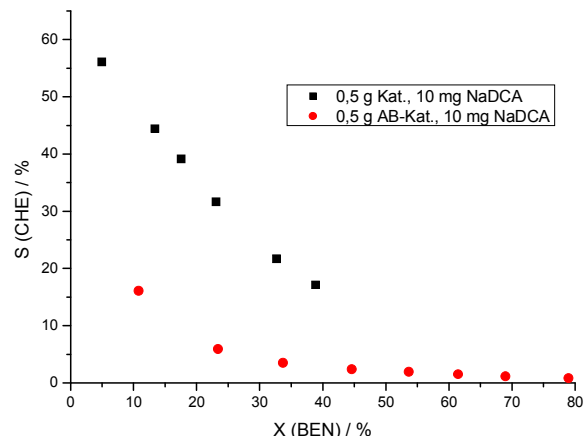


Abbildung 39: Recyclingversuch III: Reduktion bei 400 °C. Reaktionsbedingungen: Kat.: 1Ru/La₂O₃,
T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹.

Die in der Literatur übliche Untersuchung der Stabilität des Katalysators wurde ebenfalls durchgeführt, bei der nur die organische Phase nach dem Experiment gegen frisches Benzol ausgetauscht wird. Im Vergleich zu dem ersten Experiment stieg die Aktivität des Katalysators auf Kosten der Selektivität zu Cyclohexen an, wobei der Katalysator völlig unselektiv wurde und sich verhielt, als wäre kein Additiv vorhanden. Es scheint, als wäre ein Teil des Dicyanamids in der organischen Phase vorhanden, wodurch dieses durch den Austausch der organischen Phase verloren ging und im zweiten Experiment nicht mehr zur Verfügung stünde, wodurch die Selektivität sank.



a) X-t-Diagramm.



b) S-X-Diagramm.

Abbildung 40: Recyclingversuch IV: Austausch der organischen Phase. Reaktionsbedingungen:

Kat.: 1Ru/La₂O₃, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹.

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass der Katalysator in den Recyclingversuchen zwar seine ursprüngliche Aktivität behält, allerdings sinken die Selektivitäten zu Cyclohexen um etwa 10-15 %, wenn der Katalysator zwischen den Experimenten von der Reaktionslösung getrennt und getrocknet wird. Die Schwierigkeit der Recyclingversuche liegt in der Wiederherstellung des ursprünglichen Katalysatorsystems, bestehend aus Rutheniumkatalysator und NaDCA, da die adsorbierte Menge an NaDCA nicht genau bekannt ist und aus kleinen Änderungen der erneut eingesetzten Menge an Additiv große Effekte auf Aktivität und Selektivität resultieren.

5.2.6. Untersuchung der Kinetik

Die Kinetik der selektiven Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen wurde mit dem nach Mitsui und Fukuoka präparierten Katalysator 1Ru/La₂O₃ untersucht. Die verschiedenen Untersuchungen der einzelnen Parameter wurden mit jeweils einer Katalysatorcharge durchgeführt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Wie in Abschnitt 2.4 bereits beschrieben, muss zunächst die Limitierung von Poren- und Filmdiffusion ausgeschlossen werden, da nur im kinetischen Regime die Mikrokinetik der Hydrierung untersucht werden kann. Zur Bestimmung der Mikrokinetik wurden der Wasserstoffdruck sowie die Benzolkonzentration variiert, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung vor allem von den verfügbaren Mengen an Edukt abhängt, wenn man von einem einfachen Potenzansatz, wie in der nachfolgenden Gleichung dargestellt, ausgeht:

$$r_{ij} = k \cdot c_{BEN}^{\alpha} \cdot p_{H_2}^{\beta}$$

Gleichung 23

Prüfung auf Stofftransportlimitierung

Zur Untersuchung der Porendiffusion werden verschiedene Korngrößen des Katalysators verwendet, um zu bestimmen, ab welcher Korngröße die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht mehr beeinflusst wird. Für die Variation der Korngröße des Katalysators wurden durch Sieben des Katalysators nach der Reduktion 4 Fraktionen erhalten, die eine Korngröße von größer $200\ \mu\text{m}$ ($d_K > 200\ \mu\text{m}$), $200\ \mu\text{m}$ bis $100\ \mu\text{m}$ ($d_K < 200\ \mu\text{m}$), $100\ \mu\text{m}$ bis $50\ \mu\text{m}$ ($d_K < 100\ \mu\text{m}$) sowie kleiner $50\ \mu\text{m}$ ($d_K < 50\ \mu\text{m}$) aufweisen. Die einzelnen Siebfractionen wurden unter sonst identischen Bedingungen in der selektiven Hydrierung von Benzol mit und ohne Zusatz von NaDCA eingesetzt.

Die Variation der Korngröße des Katalysators ohne Zugabe von NaDCA zeigte eine höhere Aktivität bei den Katalysatoren mit kleineren Korngrößen ($d_K < 100\ \mu\text{m}$ und $d_K < 50\ \mu\text{m}$). Die Aktivität des Katalysators mit einer Korngröße von $200\ \mu\text{m}$ bis $100\ \mu\text{m}$ war deutlich herabgesetzt (Abbildung 41 a). Die Abhängigkeit der Selektivität vom Umsatz kann als identisch angesehen werden. Da die Katalysatoren mit $d_K < 100\ \mu\text{m}$ und $d_K < 50\ \mu\text{m}$ vergleichbare Umsatz-Zeit-Verläufe erzielten, kann in den Experimenten ohne ein Additiv ein Ausschluss der Porendiffusion ab einer Korngröße kleiner $100\ \mu\text{m}$ angenommen werden kann.

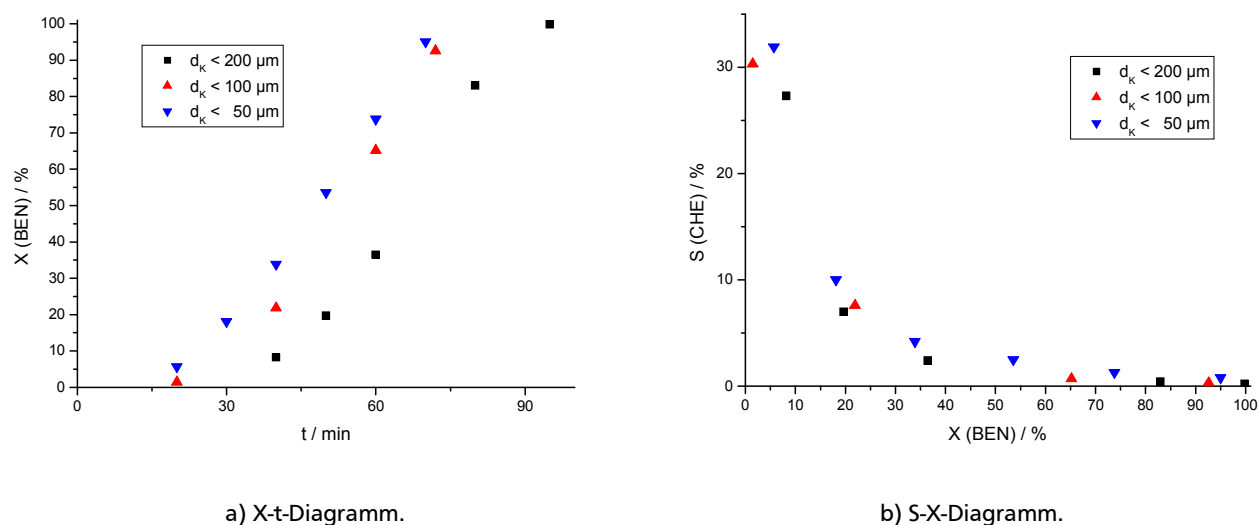


Abbildung 41: Variation der Korngröße des Katalysators ohne NaDCA. Reaktionsbedingungen:

$m(1\text{Ru/La}_2\text{O}_3) = 0,5\ \text{g}$, $T = 100\ ^\circ\text{C}$, $p = 20\ \text{bar}$, $V(\text{BEN}) = 50\ \text{mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100\ \text{mL}$, $v_r = 1000\ \text{min}^{-1}$.

Die Untersuchung des Einflusses der Korngrößen mit NaDCA als Additiv zeigte eine andere Abhängigkeit. Wie in Abbildung 42 dargestellt, erreichte das Hydrierexperiment mit einem Katalysator, der eine Korngröße größer $200\ \mu\text{m}$ besaß, eine deutlich höhere Aktivität als die Versuche mit Katalysatoren mit kleinerer Korngröße. Die Aktivität der anderen Katalysatoren war vergleichbar, besonders die der Katalysatoren mit Korngrößen kleiner $100\ \mu\text{m}$ und kleiner $50\ \mu\text{m}$ können als identisch angesehen werden (Abbildung 42 a). Auch das Selektivität-Umsatz-Verhalten der Katalysatoren ergab einen ähnlichen Verlauf, da der aktivste Katalysator ($d_K > 200\ \mu\text{m}$) eine

geringere Selektivität erzielte als die 3 anderen, die vergleichbare Selektivitäten erreichten (Abbildung 42 b). Im Hinblick auf den Ausschluss der Porendiffusion, für die diese Untersuchung verwendet wurde, kann man sagen, dass bei Korngrößen kleiner $200\ \mu\text{m}$ vergleichbare Aktivitäten und Selektivitäten auftreten. Allerdings ist die Variation der Korngröße nur in einem sehr kleinen Bereich durchgeführt worden, woraus sich kein sicherer Ausschluss der Porendiffusion ableiten lässt. Da der käuflich erworbene Lanthanoxidträger schon als feines Pulver vorlag, erhält man nur einen Hinweis darauf, dass die Stofftransportlimitierung durch Porendiffusion ausgeschlossen werden könnte.

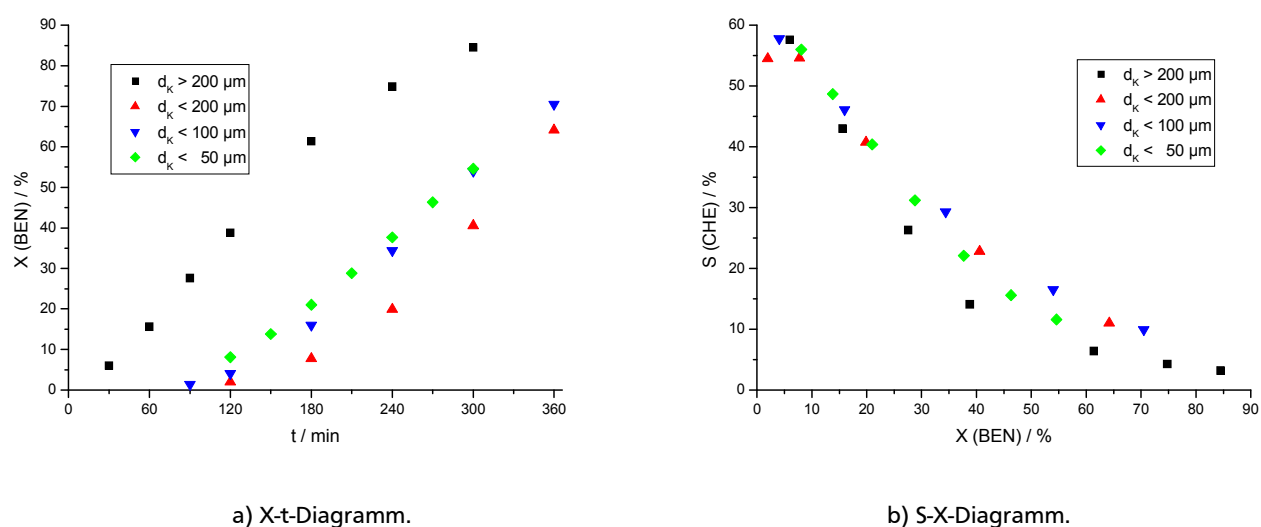


Abbildung 42: Variation der Korngröße des Katalysators mit NaDCA. Reaktionsbedingungen: $m(1\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3) = 0,5\ \text{g}$, $m(\text{NaDCA}) = 10\ \text{mg}$, $T = 100\ ^\circ\text{C}$, $p = 20\ \text{bar}$, $V(\text{BEN}) = 50\ \text{mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100\ \text{mL}$, $v_r = 1000\ \text{min}^{-1}$.

Für die Untersuchung auf Filmdiffusionslimitierung wurde die Rührgeschwindigkeit im Bereich von $100\ \text{min}^{-1}$ bis $1500\ \text{min}^{-1}$ variiert und aus den erhaltenen Umsatz-Zeit-Verläufen die Verbrauchsgeschwindigkeiten des Wasserstoffs errechnet. Aus der Auftragung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit gegenüber der Rührgeschwindigkeit kann die minimal erforderliche Rührgeschwindigkeit ermittelt werden.

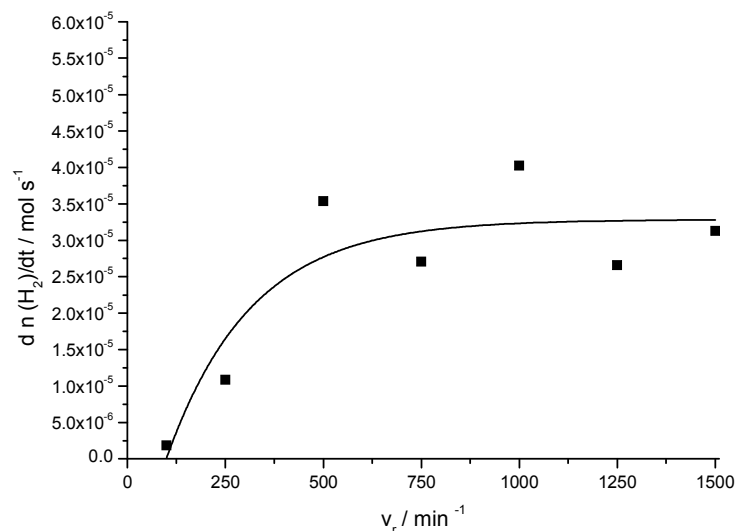
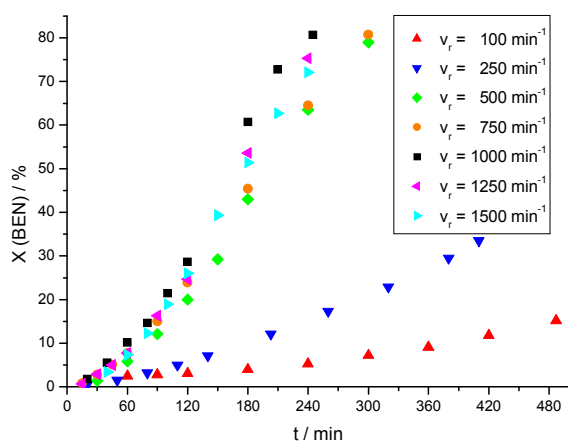


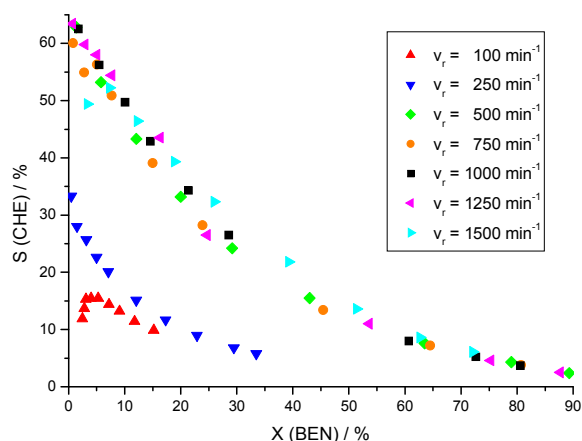
Abbildung 43: Überprüfung auf Filmdiffusionslimitierung. Reaktionsbedingungen: $m(1\text{Ru/La}_2\text{O}_3) = 0,5 \text{ g}$,
 $m(\text{NaDCA}) = 10 \text{ mg}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 20 \text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$.

Wie in Abbildung 43 gezeigt, werden ab einer Rührgeschwindigkeit von 500 min^{-1} konstante Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten erreicht. Daher kann für die Untersuchung der selektiven Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen mit dem Katalysator $1\text{Ru/La}_2\text{O}_3$ die Stofftransportlimitierung durch Filmdiffusion ausgeschlossen werden, da alle Experimente bei einer Rührgeschwindigkeit von 1000 min^{-1} durchgeführt wurden.

Für den endgültigen Ausschluss von Filmdiffusionslimitierung reicht allerdings die Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeiten nicht aus, da für die selektive Hydrierung von Benzol besonders die Selektivitäten zu Cyclohexen ausschlaggebend sind.



a) X-t-Diagramm.



b) S-X-Diagramm.

Abbildung 44: Variation der Rührgeschwindigkeit v_r . Reaktionsbedingungen: $m(1\text{Ru/La}_2\text{O}_3) = 0,5 \text{ g}$,
 $m(\text{NaDCA}) = 10 \text{ mg}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 20 \text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$.

Die Selektivitäten zu Cyclohexen verhielten sich analog zu den Aktivitäten der Experimente mit unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten, da diese ab einer Rührgeschwindigkeit von 500 min^{-1} konstante Werte in Abhängigkeit des Umsatzes erreichten (Abbildung 44 b). Es wurden wieder Anfangsselektivitäten von 65 % erhalten, während die Hydrierexperimente bei 100 min^{-1} und 250 min^{-1} nur Anfangsselektivitäten von 20 % beziehungsweise 35 % erreichten.

Neben der Variation der Rührgeschwindigkeit zur Überprüfung der Filmdiffusion kann der Flüssig-fest-Stofftransport auch über die Carberry-Zahl der einzelnen Reaktanden bestimmt werden. Wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, kann diese Limitierung bei einer Ca-Zahl kleiner 0,05 ausgeschlossen werden.

$$Ca = \frac{r_{H_2,obs}}{k_{ls} \cdot A_{ls} \cdot c_{H_2,m}} \quad (\text{Gleichung 1})$$

Die für die Bestimmung der Ca-Zahl benötigten Konstanten und Stoffeigenschaften sind in Tabelle 16 und Tabelle 17 (Abschnitt 8, S. 108) angegeben, die berechneten Werte sind in Abhängigkeit der Reaktionszeit in Abbildung 45 dargestellt. In dieser Auftragung ist zu erkennen, dass zu Beginn der Hydrierung alle beteiligten Komponenten nicht durch Filmdiffusion beeinflusst werden, da sie kleinere Ca-Zahlen als 0,05 besitzen.

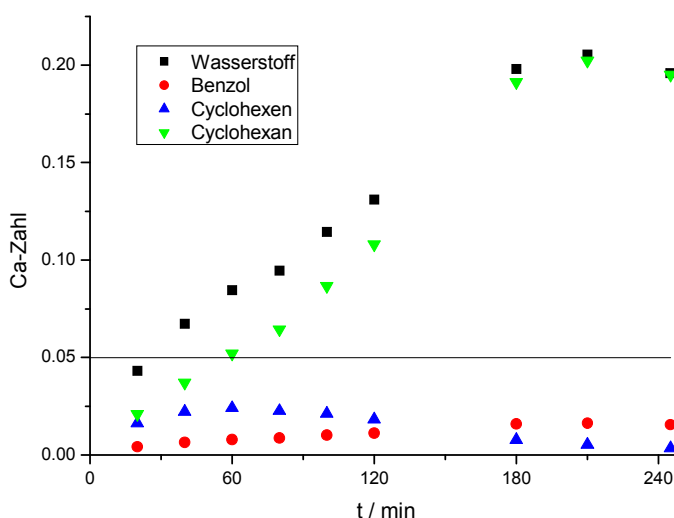


Abbildung 45: Ca-Zahlen der Reaktanden in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

Reaktionsbedingungen: $m(1\text{Ru/La}_2\text{O}_3) = 0,5 \text{ g}$, $m(\text{NaDCA}) = 10 \text{ mg}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$,

$p = 20 \text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$, $v_r = 1000 \text{ min}^{-1}$.

Während der Reaktion steigen die Carberry-Zahlen für Wasserstoff und Cyclohexan an, wodurch diese in den Bereich der Stofftransportlimitierung gelangen, wohingegen Benzol und Cyclohexen während der gesamten Reaktion nicht durch den Flüssig-fest-Übergang beeinflusst werden. Aus den

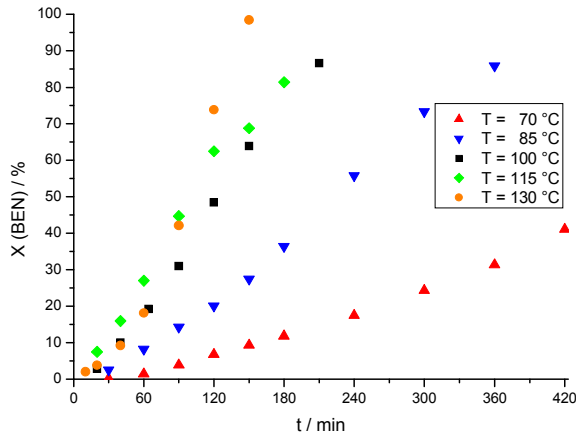
hier erhaltenen Ergebnissen muss davon ausgegangen werden, dass im Verlauf der Reaktion die Diffusion von Wasserstoff durch die Wasserschicht geschwindigkeitsbestimmend wird, während Benzol nicht durch Stofftransport beeinflusst wird. Die hohen Anfangsselektivitäten zu Cyclohexen werden erreicht, da zu Beginn der Hydrierung die Adsorptionsplätze mit Benzol belegt sind und durch den diffundierenden Wasserstoff nur partiell hydriert werden. Durch die Limitierung des Transports von Wasserstoff im Verlauf der Reaktion können freiwerdende Adsorptionsplätze durch Cyclohexen besetzt werden, wodurch die Folgehydrierung zu Cyclohexan begünstigt wird und die Selektivität zu Cyclohexen sinkt. Möglicherweise liegt hier der Nachteil des Additivs NaDCA im Gegensatz zu Zinksulfat, da bei Verwendung einer Zinkspezies konstant hohe Selektivitäten erhalten werden und die von Sun et al.⁴⁹ bestimmten Ca-Zahlen der Komponenten immer im kinetischen Regime liegen.

Bestimmung der experimentellen Daten für die kinetische Modellierung

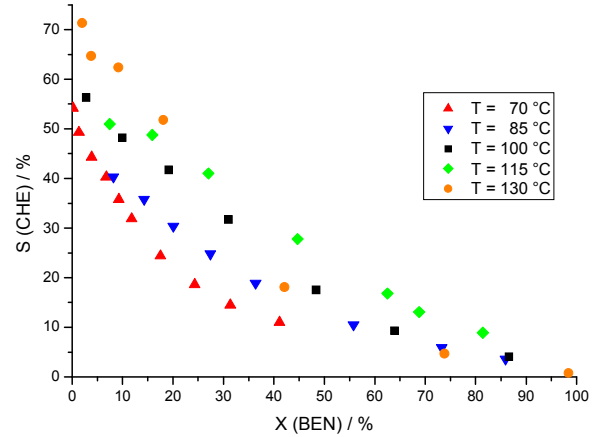
Für die kinetische Modellierung mit PRESTO-KINETICS[®] wurde die Variation des Wasserstoffdrucks durchgeführt, außerdem wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur sowie der Benzolkonzentration untersucht. Als Katalysatorsystem wurde 0,5 g 1Ru/La₂O₃ und 10 mg NaDCA verwendet.

Einfluss der Reaktionstemperatur

Die Variation der Reaktionstemperatur zwischen 70 °C und 130 °C führte zu einer erhöhten Aktivität des Katalysators, wobei der Anstieg zwischen 70 °C und 100 °C deutlich stärker ausfiel als bei höheren Temperaturen, wie in Abbildung 46 a gezeigt. Die Selektivität zu Cyclohexen in Abhängigkeit des Umsatzes wurde ebenfalls stark von der Temperatur beeinflusst, da diese bei Temperaturen unterhalb von 100 °C niedriger waren als die im Bereich von 100 °C und 130 °C, woraus auch niedrigere Ausbeuten an Cyclohexen resultierten (Abbildung 46 b). Im Bereich zwischen 70 °C und 100 °C ließ sich eine lineare Abhängigkeit der Aktivität gegenüber der Reaktionstemperatur beobachten, die bei höheren Temperaturen nicht mehr vorlag, woraus geschlossen werden könnte, dass ab Temperaturen größer 100 °C die Temperaturabhängigkeit nachlässt und eher Diffusions- und Sorptionsvorgänge bestimmend werden. Folgt man dem in der Literatur anerkannten Horiuti-Polanyi-Mechanismus für die Folgehydrierung von Benzol, so sind die Adsorptionskonstanten der einzelnen Komponenten eine wichtige Einflussgröße. Da diese temperaturabhängig sind, kommt es zu einer Änderung der Temperaturabhängigkeit der Aktivität, und die Reaktionsgeschwindigkeiten besitzen keinen linearen Zusammenhang zur Temperatur.



a) X-t-Diagramm.



b) S-X-Diagramm.

Abbildung 46: Variation der Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: $m(1\text{Ru/La}_2\text{O}_3) = 0,5 \text{ g}$,
 $m(\text{NaDCA}) = 10 \text{ mg}$, $p = 20 \text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$, $v_r = 1000 \text{ min}^{-1}$.

Im linearen Bereich der Temperaturabhängigkeit kann mit Hilfe des Arrheniusansatzes eine scheinbare Aktivierungsenergie bestimmt werden:

$$k_{ij}(T) = k_{0,ij} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,ij}(T)}{RT}\right)$$

Gleichung 24

$$r_{ij}(t, T) = k_{ij}(T) \cdot \zeta_{ij}(t, T)$$

Gleichung 25

In diesem Bereich muss der Reaktionsterm $\zeta_{ij}(t, T)$ für die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie nicht bekannt sein, da dieser als konstanter Term einfließt. Durch die Linearisierung der Gleichung und die Auftragung der logarithmierten effektiven Reaktionsgeschwindigkeit gegen die reziproke Temperatur (Abbildung 47) kann aus der Steigung die scheinbare Aktivierungsenergie berechnet werden:

$$\begin{aligned} \ln(r_{ij}(0, T)) &= \ln(k_{0,ij}(T)) + \ln(\zeta_{ij}(0, T)) - \frac{E_{A,ij}(T)}{RT} \\ &\approx \ln(k_{0,ij}) + \ln(\zeta_{ij}(0)) - \frac{E_{A,ij}}{R} \cdot \frac{1}{T} \end{aligned}$$

Gleichung 26

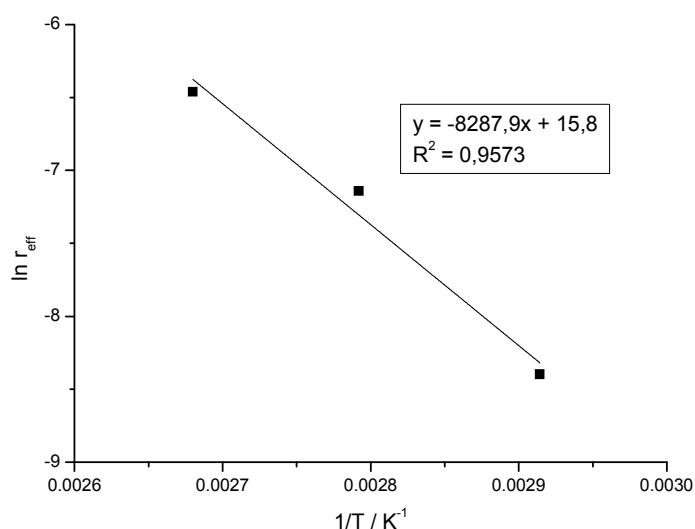
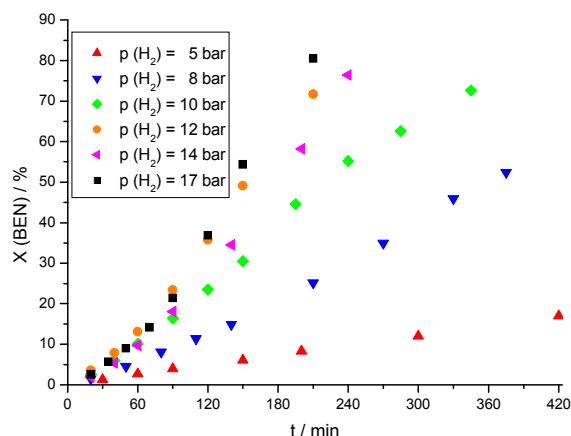


Abbildung 47: Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie.

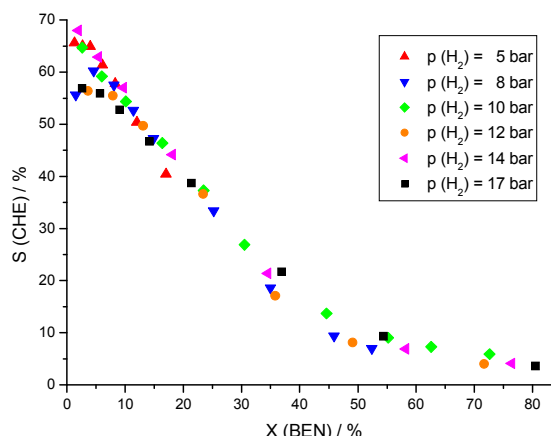
Die hier bestimmte scheinbare Aktivierungsenergie von 69 kJ mol^{-1} ist ein Hinweis auf den Ausschluss von Stofftransportlimitierung, da im limitierten Bereich scheinbare Aktivierungsenergien kleiner 40 kJ mol^{-1} gemessen werden, wie die von Struijk et al.¹² und Odenbrand et al.¹⁷ bestimmten Aktivierungsenergien von $15\text{-}22 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hu und Chen²⁸ sowie Nakano et al.,²⁹ die Stofftransportlimitierung ausgeschlossen hatten, berechneten ähnliche Aktivierungsenergien von $75\text{-}79 \text{ kJ mol}^{-1}$. Allerdings ist die Berechnung der Aktivierungsenergie auf Grundlage von nur 3 Datenpunkten sehr ungenau und darf nur als Hinweis auf die Größenordnung der Aktivierungsenergie verstanden werden.

Einfluss des Wasserstoffdrucks

Die Untersuchung des Einflusses des Wasserstoffpartialdrucks wurde bei einem Gesamtdruck von 20 bar durchgeführt, um die Vergleichbarkeit mit den zuvor durchgeführten Experimenten zu gewährleisten. Die Druckdifferenz zwischen dem zugegebenen Wasserstoffdruck und dem Gesamtdruck wurde mit dem Inertgas Argon aufgefüllt, welches auch vor der Reaktion zum Spülen verwendet wurde und keinen Einfluss auf die Reaktion besitzt. Die Variation des Wasserstoffpartialdrucks zwischen 5 bar und 17 bar beeinflusste vor allem die Aktivität des Katalysators, wodurch die Reaktionszeit bei kleinen Wasserstoffdrücken erheblich anstieg (Abbildung 48 a). Im Versuch mit nur 5 bar H_2 erreichte der Katalysator nach einer Reaktionszeit von 420 Minuten einen Umsatz von nur 17 %, wohingegen bei einem Wasserstoffdruck von 17 bar, welcher dem Standarddruck der Experimente entspricht, nach 210 Minuten schon 81 % Umsatz erreicht wurden. Die Aktivität des Katalysators stieg mit dem Wasserstoffdruck bis zu einem Druck von 12 bar an, erst ab diesem Druckbereich wurden annähernd konstante Aktivitäten erreicht.



a) X-t-Diagramm.



b) S-X-Diagramm.

Abbildung 48: Variation des Wasserstoffdrucks. Reaktionsbedingungen: $m(1\text{Ru/La}_2\text{O}_3) = 0,5 \text{ g}$,
 $m(\text{NaDCA}) = 10 \text{ mg}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $V(\text{BEN}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$, $v_r = 1000 \text{ min}^{-1}$.

Durch die Verringerung des Wasserstoffs sinkt die verfügbare Menge an Wasserstoff an den Aktivzentren, dadurch sinkt auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Der Einfluss des Wasserstoffdrucks auf die Selektivität war weitaus geringer ausgeprägt: Es wurden vergleichbare Selektivität-Umsatz-Verläufe erhalten, die Anfangsselektivitäten lagen zwischen 60 % und 70 % (Abbildung 48 b). Nimmt man den in Gleichung 23 dargestellten einfachen Potenzansatz als Grundlage der Kinetik, so erhält man aus der Auftragung der logarithmierten Reaktionsgeschwindigkeit gegen den logarithmierten Wasserstoffdruck eine Reaktionsordnung von 1,5 bezüglich des Wasserstoffs (Abschnitt 8, Abbildung 62, S. 110).

Einfluss der Benzolkonzentration

Bei der Variation der Benzolkonzentration wurde jeweils mit einer organischen Phase von 50 mL gearbeitet, da dieses Volumen auch in den vorangegangenen Experimenten verwendet wurde. Die Verdünnung der Benzolphase von $11,3 \text{ mol L}^{-1}$ (reines Benzol) bis $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ wurde mit n-Hexan durchgeführt. Das Alkan ist unter den Reaktionsbedingungen inert und konnte aufgrund der GC-Analyse als Crackprodukt ausgeschlossen werden. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die Aktivität des Katalysators stark von der Benzolkonzentration beeinflusst wurde, während die Abhängigkeit der Selektivität zu Cyclohexen deutlich geringer ausfiel, wie in Abbildung 49 dargestellt. Es wurden wieder Anfangsselektivitäten von 60 % bis 70 % erreicht und ähnliche Selektivität-Umsatz-Verläufe erhalten. Die Aktivität des Katalysators nahm im Vergleich zu dem Experiment mit reinem Benzol ($11,3 \text{ mol L}^{-1}$) mit verringerter Benzolkonzentration immer mehr ab, woraus sich verlängerte Reaktionszeiten ergaben. Aus der Auftragung der logarithmierten Reaktionsgeschwindigkeit gegen die logarithmierte Konzentration an Benzol kann auch die

Figure 10 consists of two plots. The left plot shows the evolution of the benzene concentration $X(\text{BEN})$ in % versus time t in minutes. The right plot shows the evolution of the chloroethane concentration $S(\text{CHE})$ in % versus the benzene concentration $X(\text{BEN})$ in %.

Both plots share a common legend for the initial benzene concentration $c(\text{BEN})$ in mol L^{-1} :

- Black squares: $c(\text{BEN}) = 11,3$
- Red triangles: $c(\text{BEN}) = 9,0$
- Blue inverted triangles: $c(\text{BEN}) = 6,8$
- Green diamonds: $c(\text{BEN}) = 4,5$

Left Plot: $X(\text{BEN})$ / % vs t / min

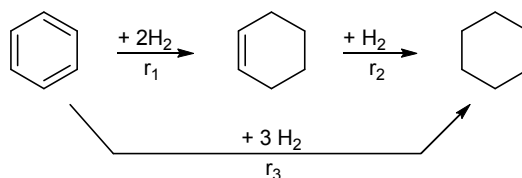
t / min	$X(\text{BEN})$ / % ($c(\text{BEN}) = 11,3$)	$X(\text{BEN})$ / % ($c(\text{BEN}) = 9,0$)	$X(\text{BEN})$ / % ($c(\text{BEN}) = 6,8$)	$X(\text{BEN})$ / % ($c(\text{BEN}) = 4,5$)
0	0	0	0	0
10	2	1	1	1
20	4	3	2	2
30	6	5	4	3
40	8	7	6	4
50	10	9	8	5
60	12	11	10	6
70	14	13	12	7
80	16	15	14	8
90	18	17	16	9
100	20	19	18	10
110	22	21	20	11
120	24	23	22	12
130	26	25	24	13
140	28	27	26	14
150	30	29	28	15
160	32	31	30	16
170	34	33	32	17
180	36	35	34	18
190	38	37	36	19
200	40	39	38	20
210	42	41	40	21
220	44	43	42	22
230	46	45	44	23
240	48	47	46	24
250	50	49	48	25
260	52	51	50	26
270	54	53	52	27
280	56	55	54	28
290	58	57	56	29
300	60	59	58	30
310	62	61	60	31
320	64	63	62	32
330	66	65	64	33
340	68	67	66	34
350	70	69	68	35
360	72	71	70	36
370	74	73	72	37
380	76	75	74	38
390	78	77	76	39
400	80	79	78	40
410	82	81	80	41
420	84	83	82	42
430	86	85	84	43
440	88	87	86	44
450	90	89	88	45
460	92	91	90	46
470	94	93	92	47
480	96	95	94	48
490	98	97	96	49
500	100	99	98	50

Right Plot: $S(\text{CHE})$ / % vs $X(\text{BEN})$ / %

$X(\text{BEN})$ / %	$S(\text{CHE})$ / % ($c(\text{BEN}) = 11,3$)	$S(\text{CHE})$ / % ($c(\text{BEN}) = 9,0$)	$S(\text{CHE})$ / % ($c(\text{BEN}) = 6,8$)	$S(\text{CHE})$ / % ($c(\text{BEN}) = 4,5$)
0	0	0	0	0
10	10	12	14	16
20	20	22	24	26
30	30	32	34	36
40	40	42	44	46
50	50	52	54	56
60	60	62	64	66
70	70	72	74	76
80	80	82	84	86
90	90	92	94	96
100	100	100	100	100

5.2.7. Kinetische Modellierung mittels PRESTO-KINETICS®

Die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen und Cyclohexan kann durch eine Folgehydrierung beschrieben werden, bei der das Intermediat 1,3-Cyclohexadien vernachlässigt wird, da es nicht detektiert wird. Allerdings kann die direkte Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan nicht ausgeschlossen werden, da selbst bei Umsätzen kleiner 1 % schon Cyclohexan gebildet wird (Abbildung 50).

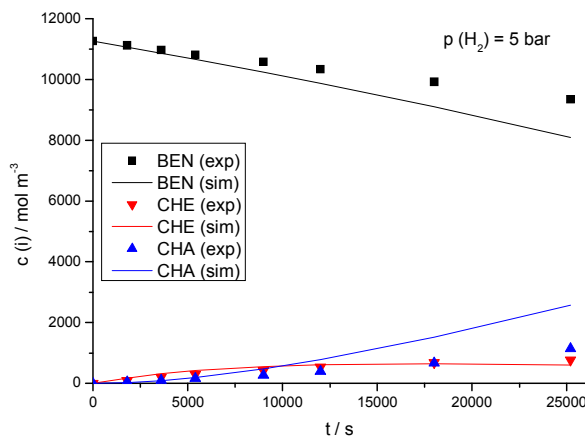


88

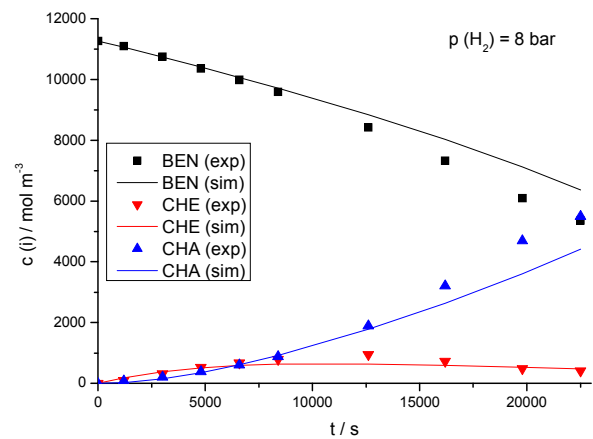
In der Modellierung der Reaktion wurden verschiedene Potenz- und Hougen-Watson-Ansätze verwendet, die entweder nur die Folgereaktion oder zusätzlich zur Folge- auch die Parallelreaktion der Direkthydrierung beschreiben. In einem Ansatz wurde auch die Adsorption des DCA-Anions berücksichtigt. Unter den verwendeten Ansätzen, die im Anhang (Abschnitt 8, S. 108) dargestellt sind, erzielte der Ansatz K mit einem Residuum von 0,37 die größte Übereinstimmung zwischen experimentellen und modellierten Werten. Hier handelt es sich um einen Langmuir-Hinshelwood-Ansatz, bei dem die Parallelreaktion nicht berücksichtigt wird. Der Wasserstoff adsorbiert molekular an den Aktivzentren und alle Reaktanden gehen hemmend in das Geschwindigkeitsgesetz ein (Gleichung 27).

$$r_{ij} = k \cdot \frac{c_i \cdot K_{ads,i} \cdot c_{H_2} \cdot K_{ads,H_2}}{\left[1 + \sum c_i \cdot K_{ads,i} + c_{H_2} \cdot K_{ads,H_2}\right]^2} \quad \text{Gleichung 27}$$

Vergleicht man die experimentellen und modellierten Konzentration-Zeit-Verläufe, so wird die Bildung von Cyclohexen sehr gut modelliert, während der Verbrauch von Benzol zu langsam und die Bildung von Cyclohexan zu schnell vorhergesagt wird. Es ist auch auffällig, dass die Übereinstimmung zu Beginn der Hydrierung deutlich größer ist als während des weiteren Verlaufes, wie in Abbildung 51 dargestellt.

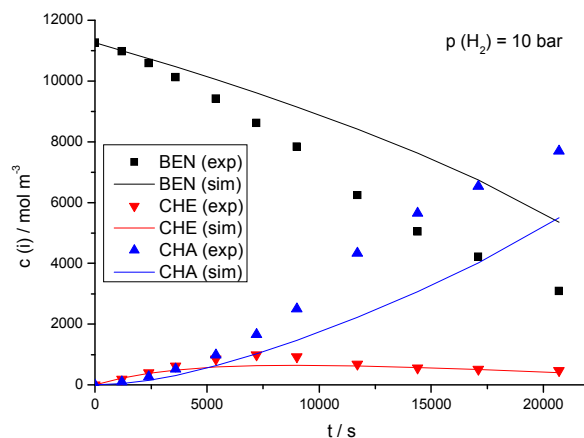


a) c-t-Diagramm für $p(H_2) = 5$ bar.

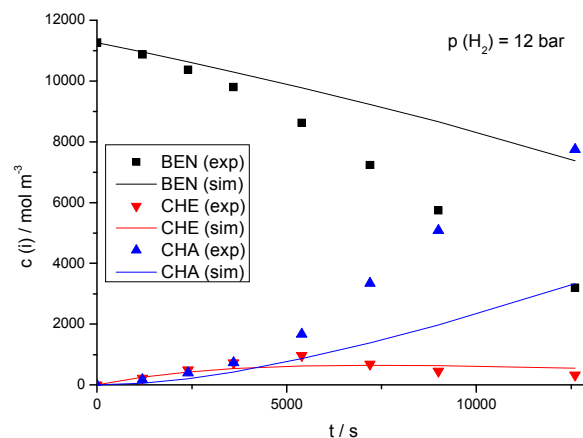


b) c-t-Diagramm für $p(H_2) = 8$ bar.

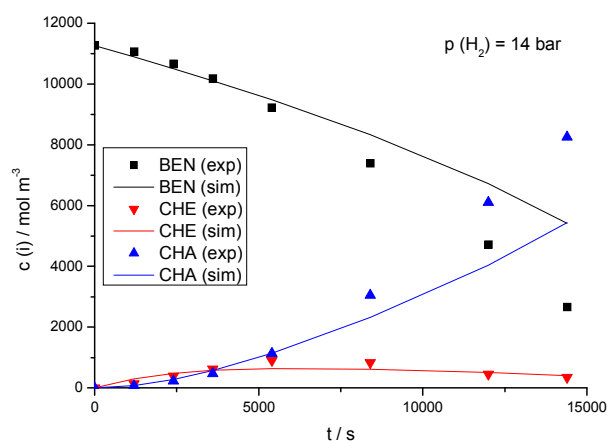
Abbildung 51: Vergleich der experimentellen und modellierten Werte für verschiedene Wasserstoffpartialdrücke.



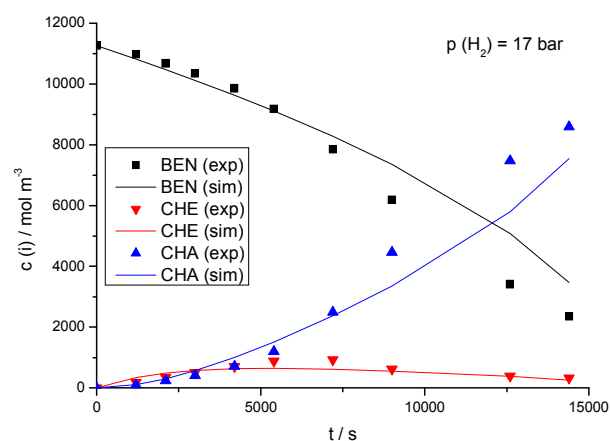
c) c-t-Diagramm für $p(\text{H}_2) = 10$ bar.



d) c-t-Diagramm für $p(\text{H}_2) = 12$ bar.



e) c-t-Diagramm für $p(\text{H}_2) = 14$ bar.



f) c-t-Diagramm für $p(\text{H}_2) = 17$ bar.

Abbildung 51: Vergleich der experimentellen und modellierten Werte für verschiedene Wasserstoffpartialdrücke.

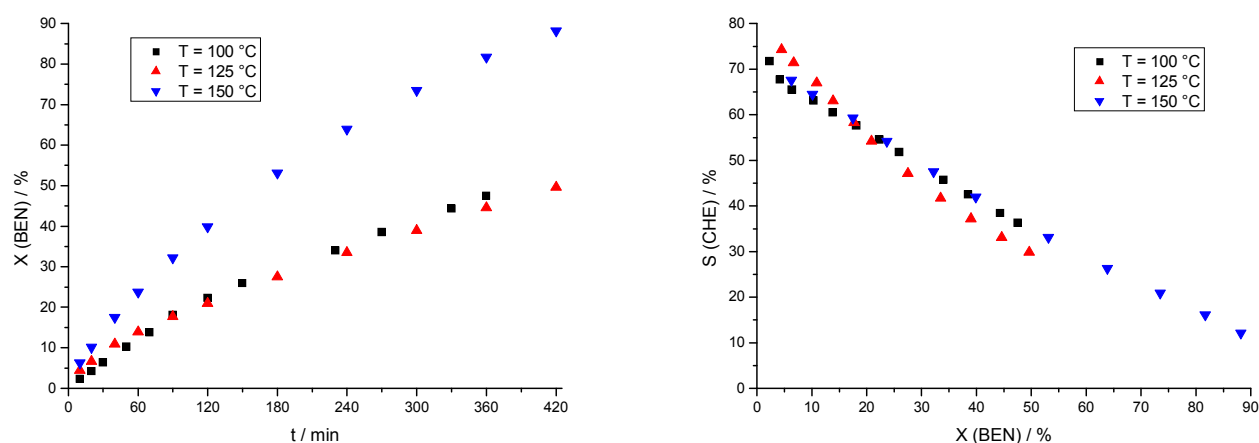
5.3. Das Katalysatorsystem $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

Hu und Chen^{28, 30} verwendeten das Katalysatorsystem $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ in kleinen Mengen und erzielten unter Verwendung von Natronlauge Ausbeuten von 34 %. Sie konnten mit diesen Ergebnissen, ähnlich wie Mitsui und Fukuoka,²⁰ zeigen, dass die Verwendung von wasserlöslichen Zinksalzen nicht notwendig ist, um hohe Selektivitäten und Ausbeuten an Cyclohexen zu erreichen. Basierend auf der Präparation von Hu und Chen wurde der Katalysator $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ mit einem molaren La/Zn-Verhältnis von 10:1 synthetisiert und auf die Eignung in der Kombination mit NaDCA als Additiv überprüft.

5.3.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen

Einfluss der Reaktionstemperatur

Der Einfluss der Temperatur auf das Verhalten des Katalysators wurde ohne den Zusatz von NaDCA untersucht. Es wurde deutlich, dass die Erhöhung der Temperatur auf 150 °C die Aktivität um einen Faktor 2 ansteigen lässt (Abbildung 52 a). Generell war die Aktivität der Katalysatoren geringer als die von auf Lanthanoxid geträgtem Ruthenium. Die Katalysatoren mit dem Träger $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ erreichten aber auch ohne den Zusatz eines Additivs Anfangsselektivitäten von 75 % bis 80 %, wie in Abbildung 52 b dargestellt. Dies entspricht in etwa den Anfangsselektivitäten der zuvor beschriebenen Katalysatoren unter Verwendung von NaDCA. Die Variation der Reaktionstemperatur beeinflusste den Selektivität-Umsatz-Verlauf kaum, weshalb eine Temperatur von 150 °C für die weiteren Untersuchungen gewählt wurde.



a) X-t-Diagramm.

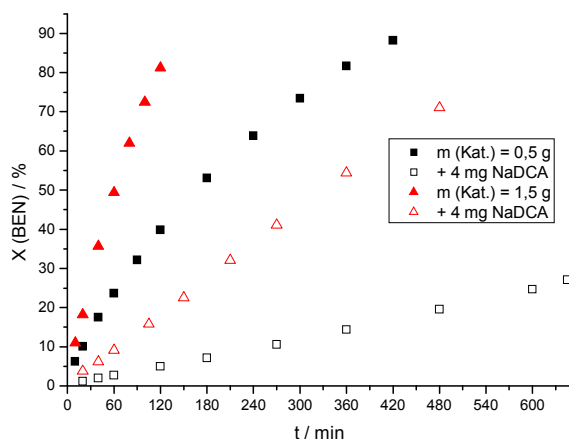
b) S-X-Diagramm.

Abbildung 52: Variation der Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen:

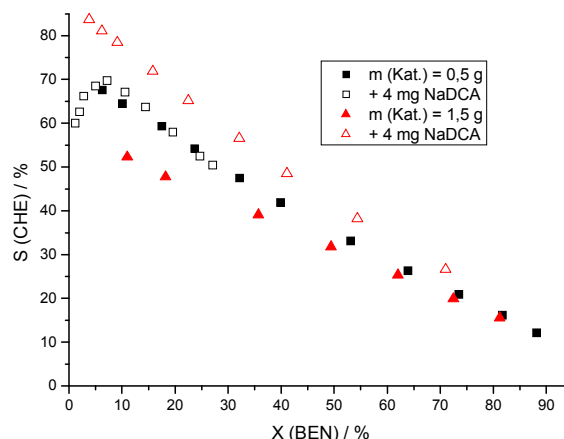
$m(2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}) = 0,5 \text{ g}$, $p = 20 \text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$, $v_r = 1000 \text{ min}^{-1}$.

Einfluss der Katalysatormasse

Die Variation der Katalysatormasse besaß großen Einfluss sowohl auf die Aktivität als auch auf die Selektivität zu Cyclohexen. Durch die Änderung der Katalysatormenge von 0,5 g auf 1,5 g konnte die Reaktionszeit von 6 Stunden auf 2 Stunden verkürzt werden, allerdings sank die Selektivität zu Cyclohexen durch diese Erhöhung bei vergleichbaren Umsätzen um etwa 10 %, wie in Abbildung 53 gezeigt. Die Verwendung von geringen Mengen an NaDCA (4 mg) verursachte einen drastischen Anstieg der Reaktionszeit, während die Selektivität zu Cyclohexen bei einer Katalysatormasse von 0,5 g nicht verändert wurde. Bei einer Katalysatormasse von 1,5 g führte der Zusatz von 4 mg NaDCA zu einer deutlichen Erhöhung der Selektivität. So wurde eine Anfangsselektivität von 85 % erreicht und Cyclohexen war bis zu einem Umsatz von 40 % das Hauptprodukt.



a) X-t-Diagramm.



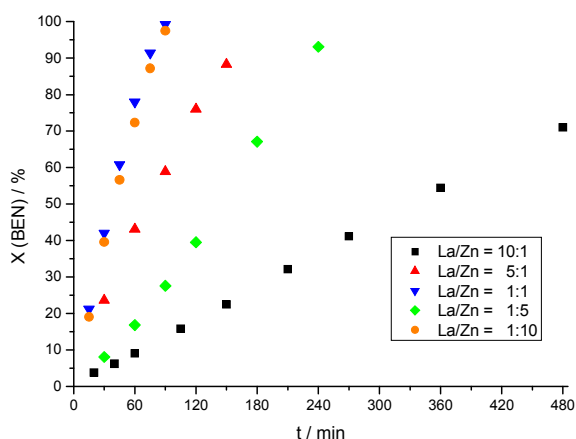
b) S-X-Diagramm.

Abbildung 53: Variation der Katalysatormenge ohne und mit NaDCA. Reaktionsbedingungen:

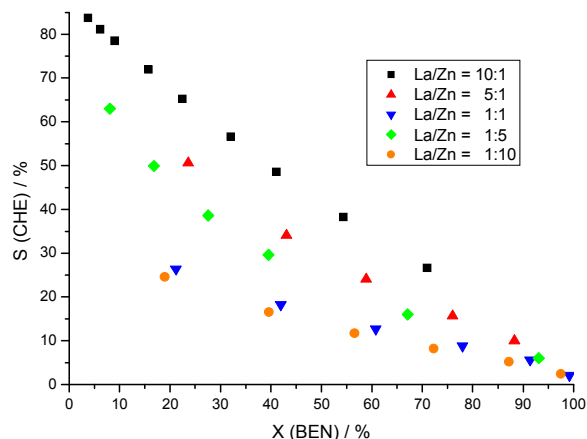
Kat.: $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 20\text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50\text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100\text{ mL}$, $v_r = 1000\text{ min}^{-1}$.

Einfluss des La/Zn-Verhältnisses

In den Untersuchungen von Hu und Chen besaß das Verhältnis von Lanthan- zu Zinkoxid im Trägermaterial einen großen Einfluss auf die Aktivität sowie die Selektivität. Die verschiedenen Träger mit den La/Zn-Verhältnissen von 10:1, 5:1, 1:1, 1:5 und 1:10 wurden alle nach der gleichen Präparationsmethode hergestellt und anschließend mit Ruthenium mittels *Incipient-wetness* imprägniert. Die Variation des La/Zn-Verhältnisses der Metalloxide im Träger unter Verwendung von 4 mg NaDCA beeinflusste sowohl die Aktivität als auch die Selektivität, wobei sich aus dem steigenden Anteil an Zink kein kontinuierlicher Trend auf Aktivität und Selektivität ableiten ließ, wie in Abbildung 54 gezeigt.



a) X-t-Diagramm.



b) S-X-Diagramm.

Abbildung 54: Variation des molaren La/Zn-Verhältnisses mit 4 mg NaDCA. Reaktionsbedingungen:

$m(2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}) = 1,5\text{ g}$, $m(\text{NaDCA}) = 4\text{ mg}$, $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 20\text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50\text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100\text{ mL}$, $v_r = 1000\text{ min}^{-1}$.

Der zuvor untersuchte Katalysator mit einem La/Zn-Verhältnis von 10:1 erzielte die geringste Aktivität, während alle anderen Katalysatoren deutlich aktiver waren. Die Katalysatoren mit einem La/Zn-Verhältnis von 1:1 und 1:10 erreichten vollständigen Umsatz nach 90 Minuten, allerdings lagen die Selektivitäten dieser Katalysatoren deutlich unter denen der anderen 3 und erreichten nur AnfangsSelektivitäten von 30 %. Die Katalysatoren mit einem La/Zn-Verhältnis von 5:1 und 1:5 erzielten gute Aktivitäten sowie Selektivitäten zu Cyclohexen, die bei etwa 80 % lagen (Abbildung 54).

Die Erhöhung der eingesetzten Menge an NaDCA auf 10 mg bei ansonsten identischen Bedingungen führte zu einem ähnlichen Verhalten der Katalysatoren. Allerdings sanken die Aktivitäten der Katalysatoren mit einem La/Zn-Verhältnis von 10:1, 5:1 und 1:5, während die Aktivität der anderen 2 Katalysatoren erhalten blieb (Abbildung 55). Die Selektivitäten der aktiveren Katalysatoren stiegen leicht an, wobei lediglich eine AnfangsSelektivität von 40 % erreicht wurde. Die weniger aktiven Katalysatoren, die ein ähnliches Umsatz-Zeit-Verhalten aufwiesen, erreichten sehr hohe AnfangsSelektivitäten von 80-85 %. Allerdings war die Abnahme der Selektivität des Katalysators mit einem La/Zn-Verhältnis von 1:5 in Abhängigkeit des Umsatzes stärker ausgeprägt als die der anderen 2 Katalysatoren, die nahezu identische Selektivität-Umsatz-Verläufe aufwiesen.

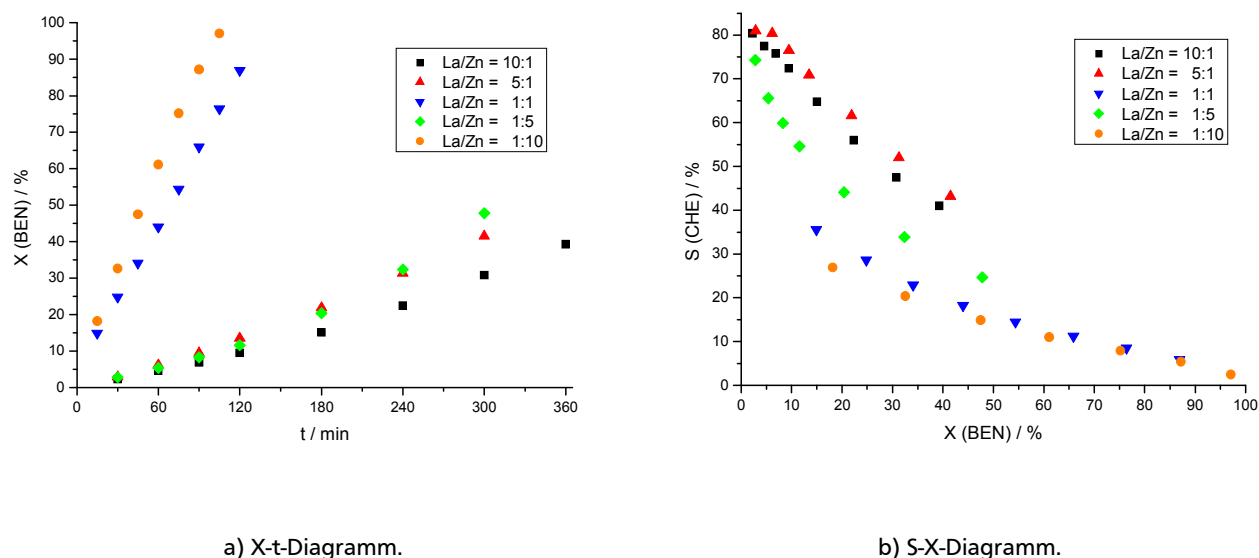


Abbildung 55: Variation des molaren La/Zn-Verhältnisses mit 10 mg NaDCA. Reaktionsbedingungen:

$m(2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}) = 1,5 \text{ g}$, $m(\text{NaDCA}) = 10\text{mg}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 20 \text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$, $v_r = 1000 \text{ min}^{-1}$.

Im Vergleich zu Hu und Chen,²⁸ die das La/Zn-Verhältnis zwischen 2:1 und 1:5 variierten, zeigten die Katalysatoren große Unterschiede in Aktivität und Selektivität. In der Literatur erreichte der Katalysator mit einem La/Zn-Verhältnis von 1:5 mit 34 % die höchste Ausbeute. Allerdings mussten größere Mengen an Katalysator sowie Natronlauge verwendet werden. Allgemein zeigten die von Hu und Chen verwendeten Katalysatoren ein verbessertes Verhalten, wenn die Menge an

Lanthanoxid gering gehalten wurde. Dies zeigte sich auch daran, dass keine Lanthanspezies in der XRD-Analyse der Träger beobachtet werden konnte. Bei den hier untersuchten Katalysatoren wurde die höchste Ausbeute von 21 % bei einem La/Zn-Verhältnis von 10:1 erreicht. Aus den erhaltenen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass sich die Träger mit kleineren Zinkoxidanteilen besser für den Einsatz in der selektiven Hydrierung von Benzol eignen. Allerdings ist kein eindeutiger Einfluss des Anteils an Zinkoxid auf die Aktivität oder Selektivität der Katalysatoren zu erkennen, da der Katalysator mit einem La/Zn-Verhältnis von 1:5 ähnliche Ergebnisse erreichte wie die mit einem Verhältnis von 10:1 und 5:1, vor allem unter Verwendung von nur 4 mg NaDCA.

Einfluss des Wasserstoffdrucks

Für die Katalysatoren von Hu und Chen konnte in der Variation des Wasserstoffdrucks bei 23 bar ein Aktivitätsmaximum beobachtet werden. Die Untersuchung des Wasserstoffdrucks von 20 bar bis 50 bar für das hier verwendete Katalysatorsystem zeigte ebenfalls ein Aktivitätsmaximum bei 30 bar, während die Selektivitäten zu Cyclohexen durch den Wasserstoffdruck nicht beeinflusst wurden. Es wurden Anfangsselektivitäten von 80-85 % erreicht. Eine Ausbeutesteigerung auf 22 % in Kombination mit deutlich verkürzter Reaktionszeit zeigte den positiven Einfluss des erhöhten Wasserstoffdrucks. Dies ist in Abbildung 56 dargestellt.

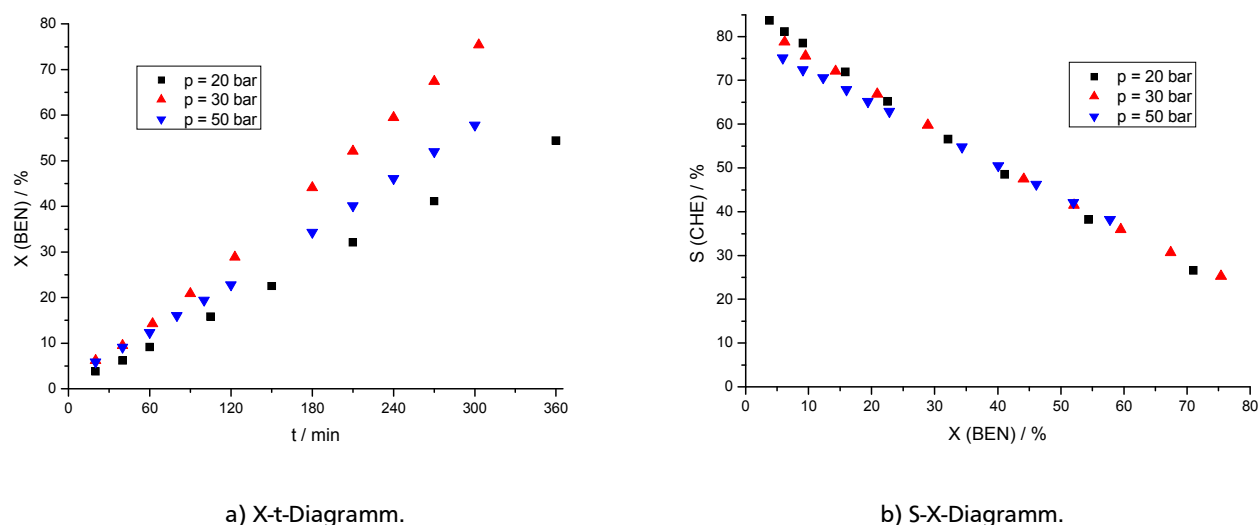
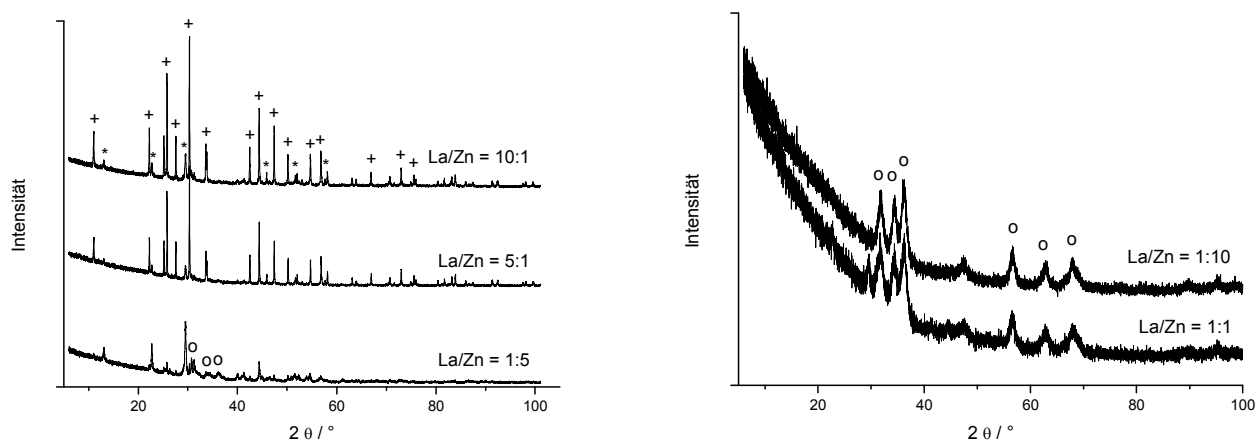


Abbildung 56: Variation des Wasserstoffdrucks. Reaktionsbedingungen: m (2Ru/La₂O₃-ZnO) = 1,5 g, m (NaDCA) = 4 mg, T = 150 °C, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹.

Die Erklärung für das beobachtete Aktivitätsmaximum scheint die von Hu und Chen^{28, 30} postulierte Konkurrenzadsorption der Edukte Benzol sowie Wasserstoff zu sein, bei der nur bei einem bestimmten Verhältnis zwischen diesen Edukten eine hohe Aktivität erreicht wird, da ansonsten eine Komponente im Unterschuss vorhanden ist, wodurch der Umsatz sinkt.

5.3.2. Charakterisierung des Katalysatorsystems 2Ru/La₂O₃-ZnO

Zur Erklärung des uneindeutigen Verhaltens der Katalysatoren mit unterschiedlichen La/Zn-Verhältnissen im Trägermaterial wurden die verschiedenen Träger mittels XRD untersucht. Aus dieser Analyse zeigte sich, dass bei den Katalysatoren mit hohen Selektivitäten zu Cyclohexen eine Lanthanspezies den Reflexen zugeordnet werden konnte, während bei den Katalysatoren mit Selektivitäten unter 40 % nur Zinkoxid detektiert werden konnte (Abbildung 57). Die Katalysatoren mit einem La/Zn-Verhältnis von 10:1 und 5:1 zeigten nur Reflexe, die hexagonalem und monoklinem Lanthanoxidcarbonat zugeordnet werden konnten, während der Katalysator mit einem Verhältnis von 1:5 zusätzlich noch Zinkoxid aufwies. Diese XRD-Untersuchung zeigt außerdem, dass die Calcinierungstemperatur von 500 °C nicht ausreicht, um Lanthanoxidcarbonat vollständig in Lanthanoxid zu überführen. Für die Zersetzung von Lanthanoxidcarbonat ist eine Temperatur von 650 °C notwendig.⁸⁶



a) XRD-Reflexe der Träger mit La/Zn = 10:1, 5:1, 1:5.

b) XRD-Reflexe der Träger mit La/Zn = 1:10, 1:1.

Abbildung 57: XRD-Diagramme für die Katalysatoren 2Ru/La₂O₃-ZnO.

Legende: + = La₂O₂CO₃ (hexagonal), * = La₂O₂CO₃ (monoklin), o = ZnO (syn).

Die hier erhaltenen Ergebnisse erklären den unterschiedlichen Einfluss auf Aktivität und Selektivität, da die Katalysatoren nur hohe Selektivitäten zu Cyclohexen erreichen, wenn eine kristalline Lanthanspezies vorhanden ist, während die Abwesenheit dieser Spezies zwar aktive, aber unselektive Katalysatoren liefert.

Die Untersuchung der wässrigen Phase nach der Hydrierung mit dem Katalysator 2Ru/La₂O₃-ZnO (La/Zn = 10:1) durch ICP-OES zeigte bis zu einer Detektionsgrenze von 0,2 ppm weder Ruthenium noch Lanthan oder Zink, womit ein Leaching der Komponenten des Katalysators ausgeschlossen werden konnte.

5.4. Vergleich der Katalysatorsysteme

Zum Vergleich der hier verwendeten Katalysatoren und des Additivs NaDCA mit den Systemen der Literatur wurde der Katalysator von Sun et al.⁴⁸ präpariert und sowohl mit Zinksulfat als auch mit Natriumdicyanamid als Additiv in der selektiven Hydrierung von Benzol eingesetzt. In dem Experiment, das der Literaturvorschrift entspricht, erreichte der Katalysator Selektivitäten von 50 % (Abbildung 58 b); diese müssten allerdings laut Literatur eher im Bereich zwischen 90 % und 70 % bei vergleichbaren Umsätzen liegen. Die Erklärung für die geringere Selektivität zu Cyclohexen liegt wohl in der Katalysatorpräparation, da die Synthesevorschrift ungenau und daher schlecht zu befolgen ist. Im Vergleich der Additive ist der Nachteil von NaDCA zu erkennen, da dieses zwar sehr gute Anfangsselectivitäten zu Cyclohexen liefert, allerdings ist die Abnahme der Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes deutlich stärker ausgeprägt als bei Verwendung von Zinksulfat, woraus niedrigere Ausbeuten resultieren. Im Vergleich mit dem Experiment mit Zinksulfat als Additiv, bei dem die Selektivität nur von 50 % auf 35 % bei einem Umsatz von 38 % bis 95 % abnahm, sank die Selektivität im Experiment mit NaDCA von 45 % auf lediglich 8 % bei vergleichbaren Umsätzen.

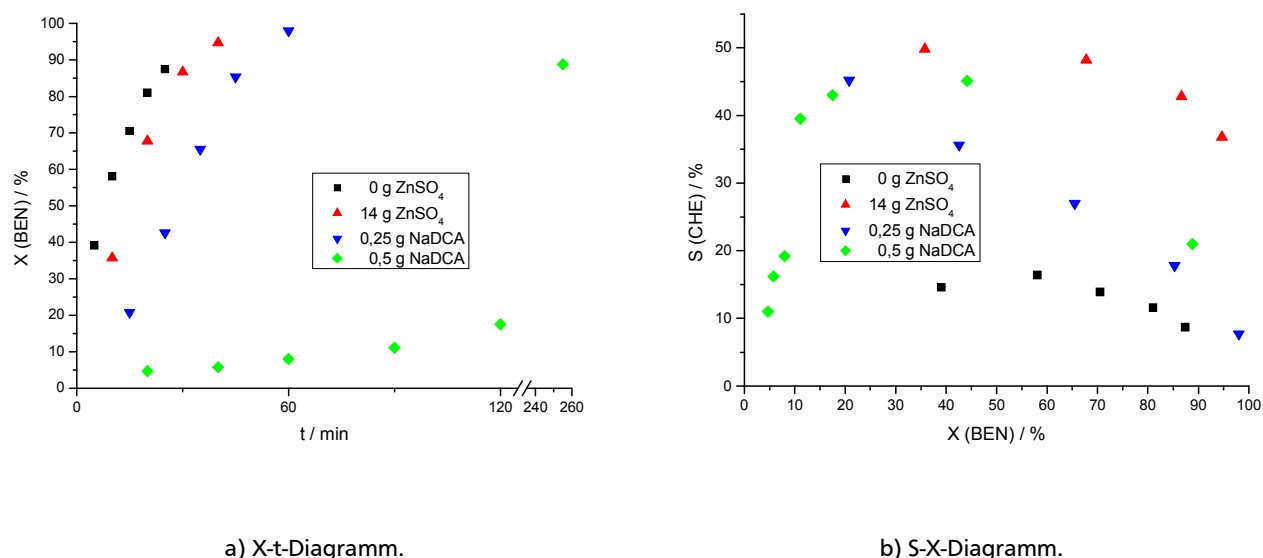


Abbildung 58: Versuche mit dem Katalysator nach Sun et al.⁴⁹ Reaktionsbedingungen: $m(2,8Zn-Ru) = 0,51\text{ g}$, $m(ZrO_2) = 2,8\text{ g}$, $T = 150\text{ °C}$, $p = 50\text{ bar}$, $V(BEN) = 40\text{ mL}$, $V(H_2O) = 80\text{ mL}$, $v_r = 1400\text{ min}^{-1}$.

In Tabelle 10 und Abbildung 59 sind für die hier verwendeten Katalysatorsysteme die höchsten Ausbeuten dargestellt. Die Katalysatorsysteme erreichten bei ähnlichen Rutheniummengen sehr unterschiedliche Ausbeuten. Der Grund für das Verhalten der Katalysatoren liegt wohl eher in der Morphologie des Katalysators als an der Zugabe des Additivs NaDCA, da dieses bei kleineren eingesetzten Mengen im Fall des Katalysators $2Ru/La_2O_3-ZnO$ zu einer höheren Ausbeute führt. Neben den unterschiedlichen Ausbeuten ist auch die Reaktionszeit, die bis zum Erreichen der

maximalen Ausbeute notwendig war, sehr unterschiedlich. Vor allem die Reaktionszeit des auf Aluminiumoxid geträgerten Katalysators ist deutlich größer als die der anderen 2 Katalysatoren. Die verbesserte Selektivität und Ausbeute der Katalysatoren 1Ru/La₂O₃ sowie 2Ru/La₂O₃-ZnO kann durch den zuvor beschriebenen SMSI-Effekt bei der Verwendung von Lanthanoxid als Träger erklärt werden, wohingegen bei der Verwendung eines Trägers, der aus Lanthan- und Zinkoxid besteht, die positiven Effekte der gesteigerten Hydrophilie hervortreten, die in der Literatur²⁸ beschrieben sind.

Tabelle 10: Vergleich der unterschiedlichen Katalysatorsysteme.

Katalysator	m (Ru) / mg	m (NaDCA) / mg	T / °C	p / bar	Y (CHE) / %	t _{Y (CHE)} / min
2,3Ru/Al ₂ O ₃	23	125	100	20	11	210
1Ru/La ₂ O ₃	30	60	100	20	14	75
2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	30	4	150	30	22	120

Das Ausbeute-Zeit-Diagramm zeigt, dass der auf Lanthanoxid geträgerte Katalysator die höchste Aktivität der Bildung von Cyclohexen aufweist. Allerdings ist ein Ausbeutemaximum zu beobachten, da die Ausbeute nach 105 Minuten wieder sinkt. Für den Katalysator 2Ru/La₂O₃-ZnO kann, abgesehen von einer etwas geringeren Aktivität und deutlich gesteigerter Ausbeute, auch ein Maximum der Ausbeute beobachtet werden. Folgt man den Überlegungen von Milone et al.,²⁶ so muss man davon ausgehen, dass sich beide Systeme im kinetisch-kontrollierten Regime befinden, wodurch eine höhere und stabilere Ausbeute verhindert wird.

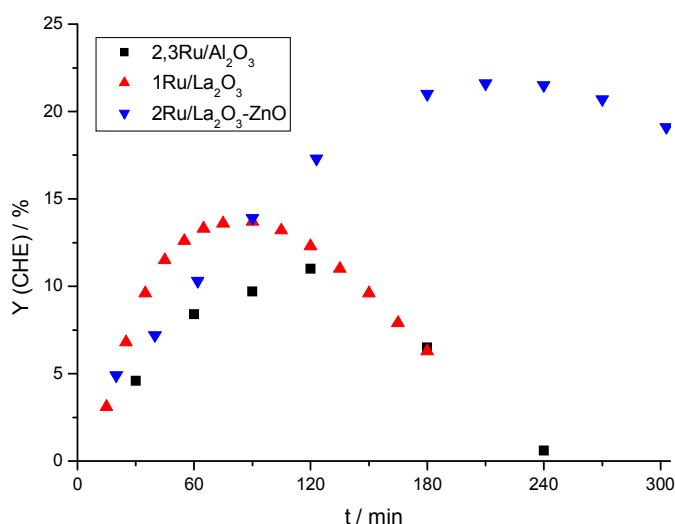


Abbildung 59: Vergleich der Ausbeuten an Cyclohexen der Katalysatorsysteme.

Reaktionsbedingungen: s. Tabelle 34 (S. 116), Tabelle 80 (S. 131), Tabelle 145 (S. 152).

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Hydrierung von Benzol mit dem Ziel der selektiven Bildung von Cyclohexen untersucht. Die selektive Umsetzung von Benzol zu Cyclohexen könnte die Produktion der Monomere von Polyamiden (ϵ -Caprolactam und Adipinsäure) vereinfachen, da Cyclohexen hydratisiert und anschließend wieder in den bestehenden Prozess eingespeist werden könnte. Durch diese alternative Route könnte der umständliche Reaktionsschritt der vollständigen Hydrierung zu Cyclohexan mit anschließender Oxidation zu einem Gemisch aus Cyclohexanol und Cyclohexanon, die nur bei Umsätzen kleiner 12 % selektiv stattfindet, ersetzt und eine ressourcenschonendere Variante realisiert werden. Hierfür wurden Rutheniumkatalysatoren verwendet, die mit Aluminium- und Lanthanoxid sowie mit $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ geträgert waren. Die Katalysatorsysteme sollten im Einklang mit den 12 Prinzipien der grünen Chemie^{1, 2} sein, wobei vor allem auf die Reduktion der Mengen an Aktivmetall und Additiv sowie die Durchführung der Reaktion bei milden Reaktionsbedingungen Wert gelegt werden sollte. Die Verwendung von korrosiven Substanzen wie Zinksulfat oder Natronlauge, die in den Systemen der Literatur erst die Bildung von Cyclohexen ermöglichen, sollte durch den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten ersetzt werden.

Mit dem Katalysator $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ konnte erstmals die selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen in Anwesenheit von ionischen Flüssigkeiten erfolgreich durchgeführt werden, da Cyclohexen das Hauptprodukt der Hydrierung von Benzol darstellte. Der Katalysator $2,3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ erreichte bei milden Temperaturen ($T = 100\text{ }^\circ\text{C}$) und Wasserstoffdrücken ($p = 20\text{ bar}$) eine gute Anfangsselektivität von 60 %, woraus eine maximale Ausbeute von 11 % resultierte. Unter den verschiedenen ionischen Flüssigkeiten erzielten die dicyanamid-basierten ILs die besten Ergebnisse und besonders Butyl-3-methylpyridinium-dicyanamid erwies sich als das Additiv der Wahl. Die H_2 -Chemisorption der Katalysatoren mit verschiedenen Rutheniumanteilen, die unterschiedliches Selektivität-Umsatz-Verhalten zeigten, wies auf eine Struktursensitivität der selektiven Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen hin, da der Katalysator mit den kleineren Ru-Partikeln ($d_{\text{Ru}} = 1,4\text{ nm}$ gegenüber $d_{\text{Ru}} = 4,1\text{ nm}$) sowohl aktiver als auch selektiver war. Die Wirkungsweise der ionischen Flüssigkeit konnte mittels XPS-Analyse aufgeklärt werden: Da an der Katalysatoroberfläche Stickstoff nachgewiesen wurde und dieser nur von der ionischen Flüssigkeit stammen konnte, muss die IL an den Rutheniumzentren adsorbieren und so die Bildung von Cyclohexen begünstigen. Aufgrund der konstanten Oxidationszahl des Rutheniums vor und nach der Reaktion konnte ein Ligandeneffekt ausgeschlossen und die Wirkungsweise der IL als Ensembleffekt, in dem die IL an den aktivsten Rutheniumzentren adsorbiert und diese so selektiv vergiftet, beschrieben werden.

Basierend auf dem Verhältnis der Vergiftung der Rutheniumzentren durch die IL wurde ein Katalysatorsystem entwickelt, bei dem der Einsatz eines Additivs nicht mehr notwendig war, da

durch eine sehr niedrige Beladung des Trägers mit Ruthenium ein ähnlicher Effekt erreicht werden konnte. Der Katalysator $0,5\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ erreichte eine Ausbeute an Cyclohexen von 9 % und die höchste jemals erzielte Raum-Zeit-Ausbeute von $1997 \text{ g}_{\text{CHE}} \text{ g}_{\text{Ru}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (Tabelle 11, S. 100). Diese ist etwa doppelt so groß wie die von G. Zhou et al.⁵¹ erhaltene. Es ist also nicht zwingend notwendig, sehr große Mengen an korrosiven Salzen zu verwenden, um hohe Raum-Zeit-Ausbeuten zu erreichen.

Die Verwendung von Lanthanoxid als Trägermaterial des Katalysators führte bei geringeren Mengen an Aktivmetall und Additiv zu höherer Aktivität und Selektivität zu Cyclohexen, wodurch die Ausbeute auf 14 % anstieg und sehr gute Anfangsselektivitäten von 70 % erreicht wurden. Außerdem konnte durch die Untersuchung der Katalysatoren mittels XPS gezeigt werden, dass nur das Anion für die selektive Vergiftung verantwortlich war. Somit konnten die ionischen Flüssigkeiten durch das kosteneffizientere Natriumdicyanamid ersetzt werden. Mit dem Katalysator $1\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$ wurde die Kinetik der Hydrierung untersucht, wofür zunächst die Limitierung der Reaktion durch Stofftransport ausgeschlossen werden musste. Aufgrund einer konstanten Verbrauchsgeschwindigkeit des Wasserstoffs konnte ab einer Rührgeschwindigkeit von 500 min^{-1} eine Limitierung durch Filmdiffusion ausgeschlossen werden, und auch die aus der Temperaturvariation bestimmte Aktivierungsenergie von 69 kJ mol^{-1} ließ auf eine Reaktion im kinetischen Regime schließen. Die Berechnung der Carberry-Zahl, die das Verhältnis aus effektiver Reaktionsgeschwindigkeit und maximalem Stofftransport angibt, zeigte allerdings, dass die Diffusion von Cyclohexan und Wasserstoff im Verlauf der Reaktion zunehmend durch Stofftransportphänomene beeinflusst wurden, während die von Benzol und Cyclohexen sich immer im kinetischen Regime befand. Die Modellierung der Reaktion mittels PRESTO-KINETICS® führte zu dem Ergebnis, dass die experimentellen Ergebnisse am besten mit einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschrieben werden konnten, bei dem Wasserstoff molekular adsorbiert und die Reaktanden die Reaktion hemmen. In den Recyclingversuchen konnte gezeigt werden, dass die Aktivität des Katalysators erhalten bleibt, allerdings sanken die Selektivitäten zu Cyclohexen um 10-15 %, da das ursprüngliche Katalysatorsystem, bestehend aus $1\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$ und NaDCA, sich offensichtlich in-situ bildet und nicht wieder hergestellt werden konnte.

Das Katalysatorsystem $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, das in Anlehnung an Hu und Chen²⁸ präpariert wurde, erreichte eine exzellente Anfangsselektivität von 84 % und eine gute Ausbeute von 22 % unter Verwendung von 4 mg NaDCA. In der Variation des La/Zn-Verhältnisses im Träger erzielte der Katalysator mit einem Verhältnis von 10:1 die höchste Selektivität bei guter Aktivität, hierfür mussten allerdings die Temperatur ($T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$) und der Wasserstoffdruck ($p = 30 \text{ bar}$) erhöht werden. Die Untersuchung der Trägermaterialien mittels XRD zeigte, dass hohe Selektivitäten nur erreicht werden konnten, wenn die Lanthanspezies kristallin vorlag. Allerdings war diese nicht

Lanthanoxid, sondern Lanthanoxidcarbonat, da die Calcinierungstemperatur von 500 °C zu niedrig war, um Lanthanoxidcarbonat vollständig zu oxidieren.

Bei den hier verwendeten Katalysatorsystemen konnte durch die Untersuchung der wässrigen Phase mittels ICP-OES jegliches Leaching der Komponenten ausgeschlossen werden. Desweiteren wurde für das Katalysatorsystem Ru/La₂O₃ aufgrund fehlender Isotopenmuster des Rutheniums in der massenspektroskopischen Analyse der organischen Phase keine Komplexbildung zwischen Ruthenium und Benzol beobachtet. Es handelt sich also um stabile Katalysatoren.

Für den Vergleich der hier beschriebenen Katalysatoren mit denen der Literatur sind in Tabelle 11 die Katalysatoren der Literatur mit den höchsten Ausbeuten oder Raum-Zeit-Ausbeuten angegeben sowie die eingesetzten Mengen an Ruthenium und Additiv bezogen auf die verwendete Menge an Benzol. Die bei den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren verwendeten Mengen an Ruthenium und Additiv sind wesentlich geringer als die in der Literatur eingesetzten. Im Vergleich zu den Katalysatoren von Nagahara et al.²¹ und Sun et al.,^{48, 49} die mit 56 % bis 65 % die höchsten Ausbeuten erreichten, sind die Mengen an Ruthenium und Additiv in den hier vorgestellten Katalysatorsystemen um 2 bis 3 Größenordnungen kleiner. Daher kann die Zielsetzung, einen grünen Katalysator zu realisieren, als erfolgreich erfüllt angesehen werden.

Tabelle 11: Vergleich der Katalysatorsysteme mit denen der Literatur.

Reaktionsbedingungen: s. Abschnitt 8, Tabelle 12, S. 105.

Katalysator	Y (CHE) / %	t / min	RZA / g _{CHE} g _{Ru} ⁻¹ h ⁻¹	BEN/Ru	BEN/Add.	Add./Ru
0,5Ru/Al₂O₃ (diese Arbeit)	9	30	1997	22773	-	-
8Ru-B/ZrO ₂ (G. Zhou) ⁵¹	47	15	1086	712	8	88
4RuB/Al ₂ O ₃ ·H ₂ O (Wang) ³³	40	35	784	1423	40	35
1,1Zn-8Ru/m-ZrO ₂ (Wang) ³⁴	43	25	602	712	40	18
Ru/SiO ₂ (Ning) ³⁷	42	40	605	1178	9	125
2,8Zn-Ru (Sun) ⁴⁹	65	15	175	84	9	9
1Ru/La₂O₃ (diese Arbeit)	14	75	173	1898	836	2,3
7,4Zn-Ru (Nagahara) ²¹	56	60	156	344	9	38
2,3Ru/Al₂O₃ (diese Arbeit)	11	120	111	2475	973	2,5
2Ru/La₂O₃-ZnO (diese Arbeit)	22	210	97	1898	12534	0,2
4,9Zn-Ru (Sun) ⁴⁸	64	30	88	86	9	9

Im Vergleich zu G. Zhou et al.⁵¹ und Wang et al.³³ konnte die Menge an Ruthenium ebenfalls leicht verringert werden, vor allem ist die eingesetzte Menge an Additiv um 2 bis 4 Größenordnungen kleiner. Die Katalysatoren, bei denen das Additiv Natriumdicyanamid verwendet wurde, erreichten die Raum-Zeit-Ausbeuten von Nagahara et al.²¹ und Sun et al.,^{48, 49} daher sind die hier vorgestellten Katalysatoren mit den besten Katalysatoren der Literatur vergleichbar. Die Katalysatoren von G. Zhou et al.⁵¹ und Wang et al.³³ erreichen deutlich höhere Raum-Zeit-Ausbeuten, weshalb bei den

Katalysatoren mit NaDCA weiterer Forschungsbedarf besteht. Allerdings werden diese von dem Katalysator $0,5\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ohne Verwendung eines Additivs übertroffen, da dieser eine Raum-Zeit-Ausbeute von $1997 \text{ g}_{\text{CHE}} \text{ g}_{\text{Ru}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ erzielt. Damit wurde eine Verdopplung der bisher höchsten RZA erreicht.

7 Literaturverzeichnis

- 1 P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **1998**, S. 30.
- 2 S. L. Y. Tang, R. L. Smith, M. Poliakoff, *Green Chem.* **2005**, 7, 761–762.
- 3 IHS Chemical 2013 World Benzene Analysis (formerly from CMAI),
<http://press.ihs.com/press-release/benzene/demand-benzene-key-chemical-building-block-rebounds-2012-supply-will-be-key-is>.
- 4 a) H. O. Folkins, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. elektronische Ausgabe, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**, S. 237-268; b) H. J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 5. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, **2007**, S. 346-358.
- 5 M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken *Technische Chemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**, S. 534-536.
- 6 H. J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 5. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, **2007**, S. 373-384.
- 7 M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken *Technische Chemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**, S. 547.
- 8 a) M. L. Campbell, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. elektronische Ausgabe, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**, S. 46-48; b) H. J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 5. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, **2007**, S. 264-266, S. 278-283, S. 384-386.
- 9 M. L. Campbell, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. elektronische Ausgabe, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**, S. 47.
- 10 L. Ronchin, L. Toniolo, *Catal. Today* **1999**, 48, 255-264.
- 11 C. U. I. Odenbrand, S. T. Lundin, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1981**, 31, 660-669.
- 12 J. Struijk, M. d'Angremond, W. J. M. Lucas-de Regt, J. J. F. Scholten, *Appl. Catal. A* **1992**, 83, 263-295.
- 13 J. R. Anderson, *Austr. J. Chem.* **1957**, 10, 409-416.
- 14 a) F. Hartog, P. Zwietering, *J. Catal.* 1963, 2, 79-81; b) F. Hartog (Stemicarbon), US 3 391 206, **1968**.
- 15 W. C. Drinkard jun. (DuPont), D 2 221 137, **1972**.
- 16 M. M. Johnson, G. P. Nowack, *J. Catal.* **1975**, 38, 518-521.
- 17 C. U. I. Odenbrand, S. T. Lundin, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1980**, 30, 677-687.
- 18 C. U. I. Odenbrand, S. L. T. Andersson, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1982**, 32, 691-708.
- 19 a) S.-I. Niwa, F. Mizukami, M. Kuno, K. Takeshita, H. Nakamura, T. Tsuchiya, K. Shimizu, J. Imamura, *J. Mol. Catal.* **1986**, 34, 247-249; b) S.-I. Niwa, F. Mizukami, S. Isoyama, T. Tsuchiya, K. Shimizu, S. Imai, J. Imamura, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1986**, 36, 236-246.
- 20 O. Mitsui, Y. Fukuoka, US 4 678 861, **1987**.
- 21 a) H. Nagahara, M. Konishi (Asahi), US 4 734 536, **1988**; b) H. Nagahara, M. Ono, M. Konishi, Y. Fukuoka, *Appl. Surf. Sci.* **1997**, 121/122, 448-451.
- 22 J. J. Carberry in *Catalysis, Science and Technology*, Vol. 8 (Hrsg.: J. R. Anderson, M. Boudart) Springer Verlag, **1987**, S. 131-171.
- 23 a) A. Wheeler in *Advances in Catalysis*, Vol. 3 (Hrsg.: W.G. Frankenburg, V. I. Komarewsky, E. K. Rideal, P. H. Emmett, H. S. Taylor), **1951**, S. 249-327; b) P. B. Weisz, D. C. Prater in *Advances in Catalysis*, Vol. 6 (Hrsg.: W.G. Frankenburg, V. I. Komarewsky, E. K. Rideal), **1954**, S. 143-196.
- 24 J. Struijk, R. Moene, T. van der Kamp, J. J. F. Scholten, *Appl. Catal. A* **1992**, 89, 77-102.
- 25 E. B. Maxted, *Adv. Catal.* **1951**, 3, 129-178.
- 26 C. Milone, G. Neri, A. Donato, M. G. Musolino, L. Mercadante, *J. Catal.* **1996**, 159, 253-258.
- 27 P. T. Suryawanshi, V. V. Mahajani, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, 69, 154-160.
- 28 S.-C. Hu, Y.-W. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 5153-5159.
- 29 K. Nakano, Y. Fueda, T. Uchino, K. Kusunoki, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1982**, 15, 397-399.
- 30 S.-C. Hu, Y.-W. Chen, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **2001**, 76, 954-958.

- 31 Z. Liu, S. Xie, B. Liu, J.-F. Deng, *New J. Chem.* **1999**, 23, 1057-1058.
- 32 L. Ronchin, L. Toniolo, *Catal. Today* **2001**, 66, 363-369.
- 33 J. Wang, P. Guo, S. Yan, M. Qiao, H. Li, K. Fan, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 222, 229-234.
- 34 J. Wang, Y. Wang, S. Xie, M. Qiao, H. Li, K. Fan, *Appl. Catal. A* **2004**, 272, 29-36.
- 35 E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, P. F. P. Fichtner, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3734-3740.
- 36 S. Liu, Z. Liu, Z. Wang, S. Zhao, Y. Wu, *Appl. Catal. A* **2006**, 313, 49-57.
- 37 J. Ning, J. Xu, J. Liu, F. Lu, *Catal. Lett.* **2006**, 109, 175-180.
- 38 Y. Zhao, J. Zhou, J. Zhang, S. Wang, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 459-464.
- 39 G.-Y. Fan, W.-D. Jiang, J.-B. Wang, R.-X. Li, H. Chen, X.-J. Li, *Catal. Commun.* **2008**, 10, 98-102.
- 40 G.-Y. Fan, R.-X. Li, X.-J. Li, H. Chen, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1394-1397.
- 41 J. Bu, J.-L. Liu, X.-Y. Chen, J.-H. Zhuang, S.-R. Yan, M.-H. Qiao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 2612-2615.
- 42 J.-L. Liu, Y. Zhu, J. Liu, Y. Pei, Z. H. Li, H. Li, H.-X. Li, M.-H. Qiao, K.-N. Fan, *J. Catal.* **2009**, 268, 100-105.
- 43 J.-L. Liu, L.-J. Zhu, Y. Pei, J.-H. Zhuang, H. Li, H.-X. Li, M.-H. Qiao, K.-N. Fan, *Appl. Catal. A* **2009**, 353, 282-287.
- 44 C. Fan, Y.-A. Zhu, X.-G. Zhou, Z.-P. Liu, *Catal. Today*, **2011**, 160, 234-241.
- 45 H. Liu, T. Jiang, B. Han, S. Liang, W. Wang, T. Wu, G. Yang, *Green Chem.* **2011**, 13, 1106-1109.
- 46 X. Zhou, H. Sun, W. Guo, Z. Liu, S. Liu, *J. Nat. Gas Chem.* **2011**, 20, 53-59.
- 47 a) H. Sun, X. Zhang, Z. Chen, X. Zhou, W. Guo, Z. Liu, S. Liu, *Chin. J. Catal.* **2011**, 32, 224-230; b) H. Sun, H. Wang, H. Jiang, S. Li, S. Liu, Z. Liu, X. Yuan, K. Yang, *Appl. Catal. A* **2013**, 450, 160-168.
- 48 H. Sun, Y. Pan, H. Wang, Y. Dong, Z. Liu, S. Liu, *Chin. J. Catal.* **2012**, 33, 610-620.
- 49 H. Sun, H. Jiang, S. Li, Y. Dong, H. Wang, Y. Pan, S. Liu, M. Tang, Z. Liu, *Chem. Eng. J.* **2013**, 218, 415-424.
- 50 H.-J. Sun, Y.-Y. Dong, S.-H. Li, H.-B. Jiang, Y. Zhang, Z.-Y. Liu, S.-C. Liu, *J. Mol. Catal. A* **2013**, 368-369, 119-124.
- 51 G. Zhou, J. Liu, X. Tan, Y. Pei, M. Qiao, K. Fan, B. Zong, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 12205-12213.
- 52 B. Battsengel, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **2002**.
- 53 J. Hagen, *Technische Katalyse*, WILEY-VCH, Weinheim, **2008**.
- 54 G. H. Vogel, *Lehrbuch Chemische Technologie*, WILEY-VCH, Weinheim, **2004**, S 102.
- 55 J. Struijk, Dissertation, Technische Universität Delft, **1992**.
- 56 P. L. T. Brian, H. B. Hales, *AIChE Journal* **1969**, 15, 419-425.
- 57 R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, Vol. 4, Mc Graw-Hill, New York, **1988**.
- 58 O. A. Hougen, K. M. Watson, *Ind. Eng. Chem.* **1943**, 35, 529-541.
- 59 Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361-1403.
- 60 D. D. Eley, E. K. Rideal, *Nature* **1940**, 146, 401-402.
- 61 P. Wasserscheid, *J. Ind. Eng. Chem.* **2007**, 13, 325-338.
- 62 a) J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3508-3576; b) Y. Gu, G. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 817-847.
- 63 a) V. I. Parvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2615-2665; b) H. Weingärtner, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 664-682; c) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal. A* **2010**, 373, 1-56.
- 64 a) C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12932-12933; b) C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski, R. A. Cook, *Chem. Commun.* **2002**, 3010-3011.

- 65 a) A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal, R. Fehrmann, *J. Catal.* **2003**, 219, 452-455; b) A. Riisager, K. M. Eriksen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Catal. Lett.* **2003**, 90, 149-153.
- 66 S. Werner, N. Szesni, A. Bittermann, M.J. Schneider, P. Härter, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Appl. Catal. A* **2010**, 377, 70-75.
- 67 a) J. Joni, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 423-431; b) J. Joni, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Appl. Catal. A* **2010**, 372, 8-15.
- 68 P. Wasserscheid, *J. Ind. Eng. Chem.* **2007**, 13, 325-338.
- 69 a) A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, R. van Hal, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 815-819; b) A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, B. S. K. Gorle, P. Wasserscheid, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 9853-9859.
- 70 M. Haumann, K. Dentler, J. Joni, A. Riisager, P. Wasserscheid, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 425-431.
- 71 M. Jakuttis, A. Schönweiz, S. Werner, R. Franke, K.-D. Wiese, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 4492-4495.
- 72 U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, 30, 985-994.
- 73 J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, D. Ruppert, P. Claus, *Green Chem.* **2009**, 11, 716-723.
- 74 J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus, *Chem. Commun.* **2008**, 4058-4060.
- 75 J. Arras, E. Paki, C. Roth, J. Radnik, M. Lucas, P. Claus, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 10520-10526.
- 76 X. Shen, L.-J. Garces, Y. Ding, K. Laubernds, R. P. Zerger, M. Aindow, E. J. Neth, S. L. Suib, *Appl. Catal. A* **2008**, 335, 187-195.
- 77 P. G. G. Bergeret, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 2. Ed. (Ed.: H. K. G. Ertl, F. Schüth, J. Weitkamp), WILEY-VCH, Weinheim, **2008**.
- 78 P. Betancourt, A. Rives, R. Hubaut, C. E. Scott, J. Goldwasser, *Appl. Catal. A* **1998**, 170, 307-314.
- 79 J. W. da-Silva, A. J. G. Cobo, *Appl. Catal. A* **2003**, 252, 9-16.
- 80 U. K. Singh, M. A. Vannice, *AIChE J.* **1999**, 45, 1059-1071.
- 81 a) R. M. Rioux, B. B. Hsu, M. E. Grass, H. Song, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.* **2008**, 126, 10-19; b) J. N. G. Stanley, K. Worthington, F. Heinroth, A. F. Masters, T. Maschmeyer, *Catal. Today* **2011**, 178, 164-171.
- 82 C. Vollmer, E. Redel, K. Abu-Shandi, R. Thomann, H. Manyar, C. Hardacre, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 3849-3858.
- 83 M. A. Bennett, J. P. Ennett, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198-200, 583-592.
- 84 a) S. S. Kim, S. J. Lee, S. C. Hong, *J. Ind. Eng. Chem.* **2012**, 18, 1263-1266; b) I. Y. Ahn, W. J. Kim, S. H. Moon, *Appl. Catal., A: General* **2006**, 308, 75-81.
- 85 C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**, S. 492-506.
- 86 F. Petru, F. Kutek, J. Satava, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1966**, 31, 4459-4462.
- 87 U. J. Jáuregui-Haza, E. J. Pardillo-Fontdevila, A. M. Wilhelm, H. Delmas, *Lat. Am. Appl. Res.* **2004**, 34, 71-74.

8 Anhang

Tabelle 12: Darstellung der Katalysatoren und der Reaktionsbedingungen der Systeme der Literatur.

Katalysator	m (Kat.) / g	Additiv	m (Add.) / g	V (BEN) / mL	V (H ₂ O) / mL	T / °C	p / bar
Ru (Drinkard) ¹⁵	0,4	ZnCl ₂ +NaOH	2,27+25,6	41	165	175	53
		W(CO) ₆	0,36				
0,05Co-0,5Ru/Ca(OH) ₂ (Johnson) ¹⁶	4,0	NaOH	0,25	330	100	180	68
Ru (Odenbrand) ¹⁷	0,4	NaOH	57,6	100	400	175	35
2Ru-0,2Cu/SiO ₂ (Niwa) ¹⁹	2,0	-	-	160	100	180	70
Ru (Struijk) ¹²	1,0	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	3,5	200	75	150	50
2Ru/Al ₂ O ₃ (Milone) ²⁶	0,2	-	-	25	100	150	30
5Ru/Al ₂ O ₃ (Suryawanshi) ²⁷	0,1	MEA	0,0125	25	25	160	14
7,4Zn-Ru (Nagahara) ²¹	0,5	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	50,4	140	280	150	50
		ZrO ₂	2,5				
9RuB-2,5Zn/ZrO ₂ ·xH ₂ O (Z.-L. Liu) ³¹	1,0	-	-	50	100	160	50
2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO (Hu) ²⁸	2,5	NaOH	2,5	75	100	150	23
4Ru/Ga ₂ O ₃ -ZnO (Hu) ³⁰	2,5	NaOH	2,5	75	100	150	43
45Ru/ZrO ₂ -K (Ronchin) ³²	0,1	ZnSO ₄	3,9	40	40	150	50
4RuB/Al ₂ O ₃ ·H ₂ O (Wang) ³³	1,0	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	4	50	100	145	43
1,1Zn-8Ru/m-ZrO ₂ (Wang) ³⁴	1,0	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	4	50	100	145	43
18Ru-0,08La-19B/ZrO ₂ (S. Liu) ³⁶	4,0	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	56	140	280	140	45
		ZrO ₂ +Zn(OH) ₂	6+0,5				
Ru/SiO ₂ (Ning) ³⁷	0,8	ZnSO ₄	11,6	60	120	140	60
3,8Ru/-1,2CoB/Al ₂ O ₃ (Fan) ³⁹	0,04	-	-	3	4	150	50
7,6Ru-CoB/Al ₂ O ₃ (Fan) ⁴⁰	?	ZnSO ₄	0,1	3	4	150	50
		EDA	0,012				
12Ru-Ba/SBA-15 (Bu) ⁴¹	1,0	ZnSO ₄	6,3	50	100	150	40
12Ru-La/SBA-15 (J.-L. Liu) ⁴²	1,0	ZnSO ₄	6,8	50	100	140	40
		CdSO ₄	0,3				
12Ru-Ce/SBA-15 (J.-L. Liu) ⁴³	1,0	ZnSO ₄	6,8	50	100	140	40
3Ru/ZnO-ZrO _x (OH) _y (H. Liu) ⁴⁵	0,02	-	-	0,7	2	150	40
Ru-Mn-Zn-0,3 (X. Zhou) ⁴⁶	2,0	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	45,7	140	280	150	50
		ZrO ₂ +NaOH	9,8+0,5				
8,6Zn-Ru (Sun) ⁴⁷	2,0	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	49,2	140	280	150	50
		ZrO ₂	9,8				
4,9Zn-Ru (Sun) ⁴⁸	2,0	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	49,2	140	280	150	50
		ZrO ₂ +DEA	9,8+0,3				
2,8Zn-Ru (Sun) ⁴⁹	2,0	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	49,2	140	280	150	50
		ZrO ₂ +PEG	9,8+0,2				

Katalysator	m (Kat.) / g	Additiv	m (Add.) / g	V (BEN) / mL	V (H ₂ O) / mL	T / °C	p / bar
16La-Ru (Sun) ⁵⁰	2,1	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	49,2	140	280	150	50
8Ru-B/ZrO ₂ (G. Zhou) ⁵¹	1,0	ZnSO ₄	11,3	50	100	140	40

Chemikalien

Tabelle 13: Verwendete Chemikalien bei der Katalysatorpräparation.

Name	CAS	Hersteller	Reinheit / %
γ-Aluminiumoxid	1344-28-1	Alfa Aesar	99,97
Lanthannitrat-Hexahydrat	10277-43-7	Alfa Aesar	99,90
Lanthanoxid	1312-81-8	Alfa Aesar	99,99
Natriumcarbonat	497-19-8	Sigma Aldrich	99,00
Natriumhydroxid	1310-73-2	Carl Roth	99,00
Rutheniumchlorid-Trihydrat	14898-67-0	Alfa Aesar	99,90
Rutheniumnitrosylnitrat	34513-98-9	Alfa Aesar	Ru: > 31,3
Zinkchlorid	7646-85-7	Riedel de Haen	98,00
Zinknitrat-Hexahydrat	10196-18-6	Sigma Aldrich	98,00
Zinksulfat-Heptahydrat	7446-20-0	Alfa Aesar	99,00

Tabelle 14: Verwendete Chemikalien in den Hydrierexperimenten.

Name	CAS	Hersteller	Reinheit / %
Benzol	71-43-2	Sigma Aldrich	99,9
Cyclohexan	110-82-7	Sigma Aldrich	99,5
Cyclohexen	110-83-8	Alfa Aesar	99,0
n-Hexan	110-54-3	Carl Roth	98,0
Methylcyclopentan	96-37-7	Sigma Aldrich	97,0
1-Methyl-1-cyclopenten	693-89-0	Sigma Aldrich	96,0
Toluol	108-88-3	Sigma Aldrich	99,9

Tabelle 15: Verwendete Additive in den Hydrierexperimenten.

Name	CAS	Hersteller	Reinheit / %
[BMIM][BF ₄]	174501-65-6	Merck	98,0
[BMIM][DCA]	448245-52-1	Merck	98,0
[BMIM][OAc]	-	Merck	-
[BMPL][DCA]	370865-80-8	Merck	98,0
[BMPL][OTf]	367522-96-1	Merck	98,0
[B3MPyr][DCA]	-	Merck	-
[BPyr][BF ₄]	-	Merck	-
Diethylamin	109-89-7	Alfa Aesar	99,0
Monoethanolamin	141-43-5	Alfa Aesar	98,0
Diethanolamin	111-42-2	Alfa Aesar	99,0
Ethylendiamin	107-15-3	Alfa Aesar	99,0
[HOEMIM][DCA]	1186103-47-8	Sigma Aldrich	96,5
[MMIM][MeHPO ₃]	-	Solvionic	98,0
[NCPMIM][DCA]	879866-74-7	Fluka Analytical	98,5
NaDCA	1934-75-4	Sigma Aldrich	96,0

Physikalische Daten zur Bestimmung der Carberry-Zahl

Tabelle 16: Benötigte Werte zur Berechnung der Ca-Zahl I.

physikalische Größe	Wert
T / K	373,15
$g / m \cdot s^{-2}$	9,81
$D_{AB} / m^2 \cdot s^{-1}$	$1,056 \cdot 10^{-8}$
$k_{ls} / m \cdot s^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$
m_K / kg	$5 \cdot 10^{-4}$
d_K / m	$7,1 \cdot 10^{-5}$
$\delta_K / kg \cdot m^{-3}$	1180 ^a
$c_{H_2, H_2O} / mol \cdot m^{-3}$	12,948 ⁸⁷
$\mu_{H_2O} / kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$	0,315
$\delta_{H_2O, b} / kg \cdot m^{-3}$	919

^a: gemessen durch *CRI Catalyst Leuna GmbH*

Tabelle 17: Benötigte Werte zur Berechnung der Ca-Zahl II.

physikalische Größe	$i = H_2$	$i = H_2O$	$i = BEN$	$i = CHE$	$i = CHA$
$p_{c,i} / bar$	13,50	216,9	48,9	43,4	40,7
$T_{b,i} / K$	20,39	373,15	353,2	356,1	353,8
$T_{c,i} / K$	33,19	647,3	562,2	560,5	553,5
$V_{m,i} / m^3 \cdot mol^{-1}$	22,22	18,7	96,5	109,0	117,0

Werte übernommen von Struijk et al.¹²

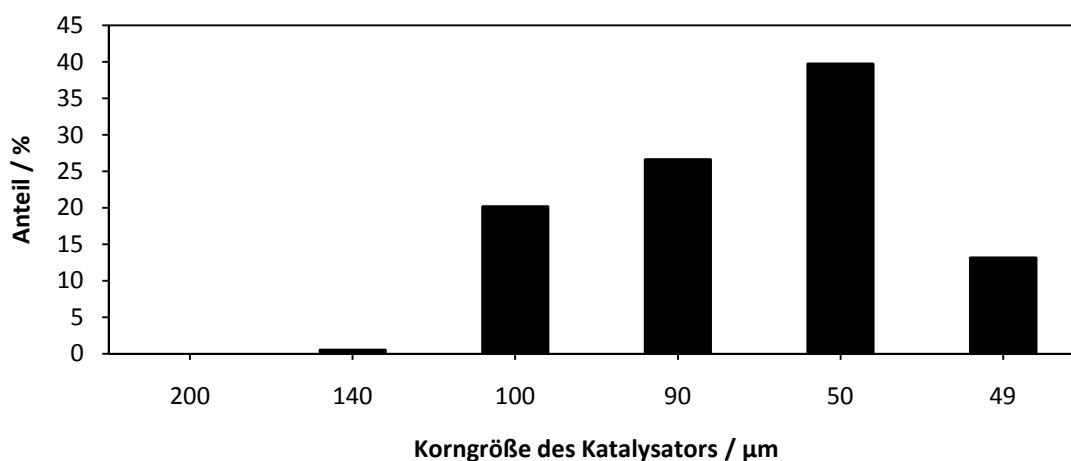


Abbildung 60: Korngrößenverteilung des Katalysators 1Ru/La₂O₃.

Verwendete kinetische Ansätze

$$r_{ij} = k \cdot c_i \cdot c_{H_2}$$

Ansatz A

$$r_{ij} = k \cdot c_i \cdot c_{H_2}^\alpha$$

Ansatz B

$$r_{ij} = k \cdot c_i^\alpha \cdot c_{H_2}^\beta$$

Ansatz C

$$r_1 = k \cdot c_{BEN}^\alpha \cdot c_{H_2}^\beta$$

$$r_2 = k \cdot c_{CHE}^\gamma \cdot c_{H_2}^\beta$$

Ansatz D

$$r_3 = k \cdot c_{CHA}^\delta \cdot c_{H_2}^\beta$$

$$r_{ij} = k \cdot \frac{c_i \cdot K_{ads,i} \cdot \sqrt{c_{H_2} \cdot K_{ads,H_2}}}{\left[1 + \sum c_i \cdot K_{ads,i} + \sqrt{c_{H_2} \cdot K_{ads,H_2}}\right]^2}$$

Ansatz E

$$r_{ij} = k \cdot \frac{c_i \cdot K_{ads,kon} \cdot \sqrt{c_{H_2} \cdot K_{ads,H_2}}}{\left[1 + \sum c_i \cdot K_{ads,kon} + \sqrt{c_{H_2} \cdot K_{ads,H_2}}\right]^2}$$

Ansatz F

$$r_{ij} = k \cdot \frac{c_i \cdot K_{ads,kon}}{1 + K_{ads,kon} \cdot \sum c_i} \cdot c_{H_2}$$

Ansatz G

$$r_{ij} = k \cdot \frac{c_i \cdot K_{ads,i}}{1 + \sum c_i \cdot K_{ads,i}} \cdot c_{H_2}$$

Ansatz H

$$r_{ij} = k \cdot \frac{c_i \cdot K_{ads,i} \cdot c_{H_2} \cdot K_{ads,H_2}}{\left[1 + \sum c_i \cdot K_{ads,i} + c_{H_2} \cdot K_{ads,H_2}\right]^2}$$

Ansatz I

$$r_{ij} = k \cdot \frac{c_i \cdot K_{ads,kon} \cdot c_{H_2} \cdot K_{ads,H_2}}{\left[1 + K_{ads,kon} \cdot \sum c_i + c_{H_2} \cdot K_{ads,H_2}\right]^2}$$

Ansatz J

$$r_{ij} = k \cdot \frac{c_i \cdot K_{ads,i} \cdot c_{H_2} \cdot K_{ads,H_2}}{\left[1 + \sum c_i \cdot K_{ads,i} + c_{H_2} \cdot K_{ads,H_2}\right]^2}$$

Ansatz K (ohne r_3)

$$r_{ij} = k \cdot \frac{c_i \cdot K_{ads,i} \cdot c_{H_2} \cdot K_{ads,H_2}}{\left[1 + c_{DCA} \cdot K_{ads,DCA} + \sum c_i \cdot K_{ads,i} + c_{H_2} \cdot K_{ads,H_2}\right]^2}$$

Ansatz L (ohne r_3)

$$r_1 = k \cdot c_{BEN}^\alpha \cdot c_{H_2}^\beta$$

$$r_2 = k \cdot c_{CHE}^\gamma \cdot c_{H_2}^\beta$$

Ansatz M (ohne r_3)

Berechnete Residuen der verwendeten Ansätze

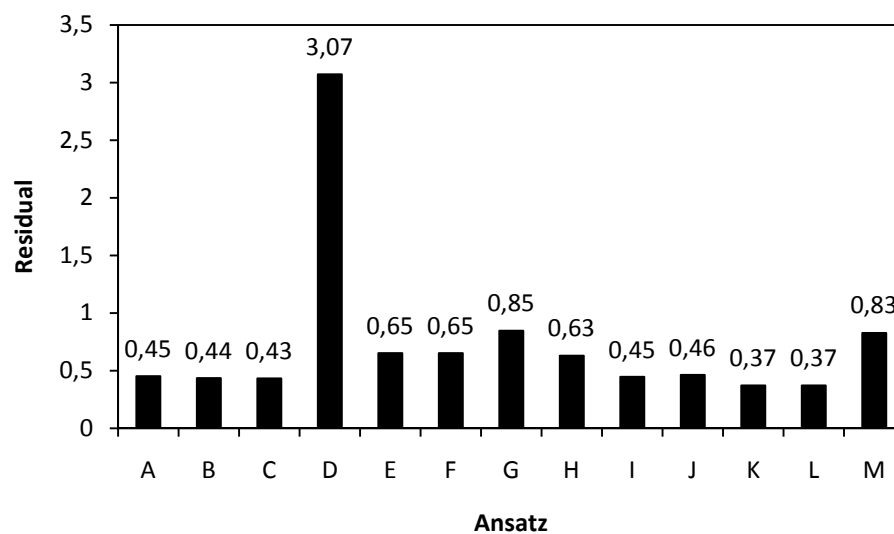


Abbildung 61: Berechnete Residuen der verwendeten Ansätze A - M.

Bestimmung der Reaktionsordnungen bezüglich Wasserstoff und Benzol

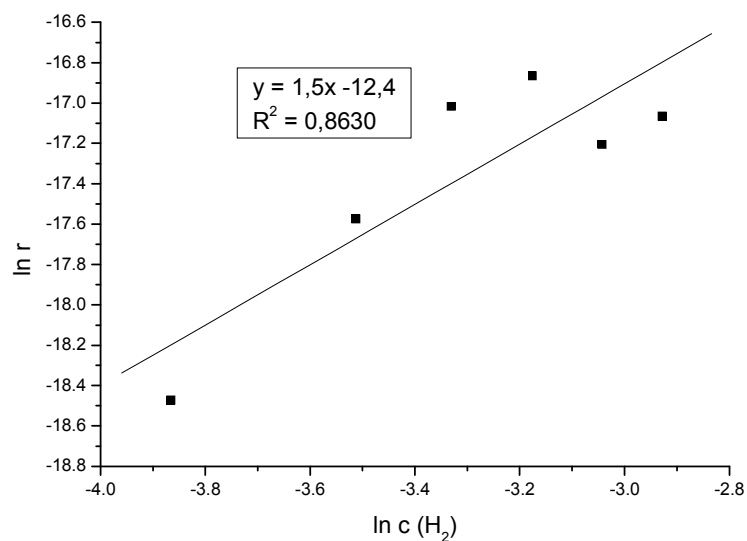


Abbildung 62: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Wasserstoffs nach einem einfachen Potenzansatz (Gleichung 23).

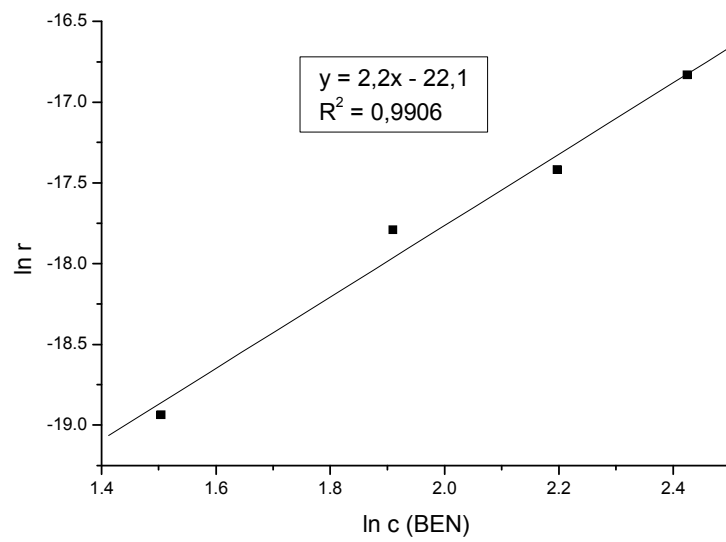


Abbildung 63: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Benzols nach einem einfachen Potenzansatz (Gleichung 23).

In den nachfolgenden Tabellen sind zu jedem Versuch die Zeit der Probennahme und der dazugehörige Umsatz an Benzol, die Selektivität zu Cyclohexen und Cyclohexan sowie die Ausbeute an Cyclohexen angegeben.

Tabelle 18: Versuch BH055. Katalysator: 0,8Ru/Al₂O₃ (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 1 g, Additiv: [MMIM][MeHPO₃], m (Add.) = 50 mg, T = 100 °C, p = 20 bar,

V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Tabelle 6).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	8,5	22,2	77,8	1,9
60	12,5	18,0	82,0	2,3
90	15,6	15,0	85,0	2,3
120	18,0	13,0	87,0	2,4
180	23,0	9,8	90,2	2,3
240	27,4	7,7	92,3	2,1

Tabelle 19: Versuch BH056. Katalysator: 0,8Ru/Al₂O₃ (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 1 g, Additiv: [BMIM][BF₄], m (Add.) = 50 mg, T = 100 °C, p = 20 bar,

V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL v_r = 1000 min⁻¹ (Tabelle 6).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
60	21,0	12,1	87,9	2,5
90	25,7	10,5	89,5	2,7
120	30,7	9,0	91,0	2,8
180	39,4	7,1	92,9	2,8
240	47,8	5,4	94,6	2,6

Tabelle 20: Versuch BH057. Katalysator: 0,8Ru/Al₂O₃ (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 1 g, Additiv: [BMIM][OAc], m (Add.) = 50 mg, T = 100 °C, p = 20 bar,

V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Tabelle 6).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
65	17,5	12,8	87,2	2,2
90	21,3	11,3	88,7	2,4
120	25,6	10,1	89,9	2,6
180	32,3	8,4	91,6	2,7
240	39,5	6,7	93,3	2,6

Tabelle 21: Versuch BH058. Katalysator: 0,8Ru/Al₂O₃ (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 1 g, Additiv: [BMIM][DCA], m (Add.) = 50 mg, T = 100 °C, p = 20 bar,

V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Tabelle 6).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
60	1,7	46,8	53,2	0,8
90	2,6	45,9	54,1	1,2
120	3,8	40,7	59,3	1,5
180	6,5	31,0	69,0	2,0
240	9,5	23,8	76,2	2,3
300	12,8	18,3	81,7	2,3

Tabelle 22: Versuch BH060. Katalysator: 0,8Ru/Al₂O₃ (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 1 g, Additiv: [BPyr][BF₄], m (Add.) = 50 mg, T = 100 °C, p = 20 bar,

V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Tabelle 6).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	20,3	8,0	92,0	1,6
60	42,1	4,3	95,7	1,8
90	61,5	2,7	97,3	1,7
120	76,9	1,8	98,2	1,4
180	99,1	0,2	99,8	0,2

Tabelle 23: Versuch BH061. Katalysator: 0,8Ru/Al₂O₃ (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 1 g,

T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Tabelle 6, Abbildung 18).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	36,5	1,8	98,2	0,7
60	61,9	0,9	99,1	0,6
90	84,6	0,4	99,6	0,4
110	99,7	0,0	100,0	0,0

Tabelle 24: Versuch BH062. Katalysator: 0,8Ru/Al₂O₃ (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 1 g, Additiv: [B3MPyr][DCA], m (Add.) = 50 mg, T = 100 °C, p = 20 bar,

V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Tabelle 6, Abbildung 18).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
60	2,8	51,1	48,9	1,4
92	6,5	41,5	58,5	2,7
120	10,5	31,5	68,5	3,3
180	21,7	16,6	83,4	3,6
240	28,5	12,1	87,9	3,5

Tabelle 25: Versuch BH064. Katalysator: 0,8Ru/Al₂O₃ (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 1 g, Additiv: [BMPL][DCA], m (Add.) = 50 mg, T = 100 °C, p = 20 bar,

V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Tabelle 6).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	0,3	25,9	74,1	0,1
60	3,4	46,9	53,1	1,6
90	8,0	38,3	61,7	3,1
120	13,0	29,0	71,0	3,8
180	30,7	13,8	86,2	4,2
240	48,3	7,1	92,9	3,4

Tabelle 26: Versuch BH067. Katalysator: 0,8Ru/Al₂O₃ (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 1 g, Additiv: [B3MPyr][DCA], m (Add.) = 50 mg, T = 100 °C, p = 20 bar,

V (BEN) = 100 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 17).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	0,1	0,0	100,0	0,0
90	1,3	50,1	49,9	0,7
180	4,6	39,9	60,1	1,8
240	7,4	32,3	67,7	2,4

Tabelle 27: Versuch BH068. Katalysator: 0,8Ru/Al₂O₃ (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 1 g, Additiv: [B3MPyr][DCA], m (Add.) = 50 mg, T = 100 °C, p = 20 bar,

V (BEN) = 100 mL, V (H₂O) = 50 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 17).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
60	0,3	45,5	54,5	0,1
90	0,7	55,5	44,5	0,4
120	1,1	56,7	43,3	0,6
180	2,2	52,0	48,0	1,1
240	3,4	46,6	53,4	1,6

Tabelle 28: Versuch BH069. Katalysator: 0,8Ru/Al₂O₃ (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 1 g, Additiv: [B3MPyr][DCA], m (Add.) = 50 mg, T = 100 °C, p = 20 bar,

V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 150 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 17).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
240	29,5	13,7	86,3	4,0

Tabelle 29: Versuch BH070. Katalysator: 0,8Ru/Al₂O₃ (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 1 g, Additiv: [B3MPyr][DCA], m (Add.) = 50 mg, T = 100 °C, p = 20 bar,

V (BEN) = 150 mL, V (H₂O) = 50 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 17).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
60	0,3	50,3	49,7	0,1
90	0,6	59,0	41,0	0,4
120	1,0	59,2	40,8	0,6
180	1,9	55,0	45,0	1,0
240	3,1	49,8	50,2	1,5

Tabelle 30: Versuch BH073. Katalysator: 0,8Ru/Al₂O₃ (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 1 g,

Reduktionstemperatur: 350 °C, Additiv: [B3MPyr][DCA], m (Add.) = 50 mg, T = 100 °C, p = 20 bar,

V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 18, Abbildung 20, Abbildung 31).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	3,8	49,8	50,2	1,9
60	7,9	44,4	55,6	3,5
90	12,1	37,9	62,1	4,6
120	17,0	29,6	70,4	5,0
180	30,4	16,4	83,6	5,0
240	46,6	9,2	90,8	4,3

Tabelle 31: Versuch BH076. Katalysator: 0,8Ru/Al₂O₃ (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 1 g, Reduktionstemperatur: 350 °C, Additiv: [B3MPyr][DCA], m (Add.) = 100 mg,

T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 18).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	0,2	40,8	59,2	0,1
60	1,4	59,3	40,7	0,8
90	2,7	55,3	44,7	1,5
120	4,1	50,0	50,0	2,0
180	8,2	37,3	62,7	3,0
240	12,7	28,1	71,9	3,6

Tabelle 32: Versuch BH077. Katalysator: 0,8Ru/Al₂O₃ (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 1 g, Reduktionstemperatur: 350 °C, Additiv: [B3MPyr][DCA], m (Add.) = 75 mg,

T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 18).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	0,9	56,8	43,2	0,5
60	3,1	54,0	46,0	1,7
90	5,5	47,1	52,9	2,6
120	8,5	37,5	62,5	3,2
180	18,3	18,7	81,3	3,4
240	30,3	10,4	89,6	3,2

Tabelle 33: Versuch BH080. Katalysator: 2,3Ru/Al₂O₃ (Koch Light Laboratories). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 1 g, Reduktionstemperatur: 350 °C, Additiv: [B3MPyr][DCA], m (Add.) = 125 mg,

T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 19).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	3,2	51,1	48,9	1,6
60	10,5	44,8	55,2	4,7
90	19,1	38,0	62,0	7,3
120	28,3	32,0	68,0	9,0
180	52,4	20,1	79,9	10,6
240	74,7	11,9	88,1	8,9

Tabelle 34: Versuch BH084. Katalysator: 2,3Ru/Al₂O₃ (Koch Light Laboratories). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 1 g, Reduktionstemperatur: 200 °C, Additiv: [B3MPyr][DCA], m (Add.) = 125 mg, T = 100 °C,

p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 19, Abbildung 59, Tabelle 10).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	10,9	42,7	57,3	4,6
60	24,2	34,5	65,5	8,4
90	34,1	28,4	71,6	9,7
120	52,2	21,1	78,9	11,0
180	89,7	7,3	92,7	6,5
240	99,7	0,6	99,4	0,6

Tabelle 35: Versuch BH085. Katalysator: 0,8Ru/Al₂O₃ (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 1 g, Reduktionstemperatur: 350 °C, Additiv: [B3MPyr][DCA], m (Add.) = 25 mg,

T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 18).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	10,4	36,9	63,1	3,9
60	23,5	18,4	81,6	4,3
90	38,7	8,9	91,1	3,5
120	55,0	5,0	95,0	2,8
180	89,1	1,5	98,5	1,3
240	99,9	0,0	100,0	0,0

Tabelle 36: Versuch BH086. Katalysator: 2,3Ru/Al₂O₃ (Koch Light Laboratories). Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 1 g, Reduktionstemperatur: 200 °C, Additiv: [B3MPyr][DCA], m (Add.) = 175 mg, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 19, Abbildung 20, Abbildung 31-Abbildung 33).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	2,4	54,0	46,0	1,3
60	7,5	49,5	50,5	3,7
90	13,5	44,0	56,0	5,9
120	20,5	38,5	61,5	7,9
180	38,8	27,9	72,1	10,8
240	58,8	18,9	81,1	11,1

Tabelle 37: Versuch BH090. Katalysator: RuCl₃·3H₂O (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 0,15 g, Additiv: [B3MPyr][DCA], m (Add.) = 125 mg, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_R = 1000 min⁻¹.

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	47,9	2,8	97,2	1,3
60	99,9	0,0	100,0	0,0

Tabelle 38: Versuch BH091. Katalysator: RuCl₃·3H₂O (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 0,15 g, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_R = 1000 min⁻¹.

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	72,1	0,2	99,8	0,2
39	99,9	0,0	100,0	0,0

Tabelle 39: Versuch BH108. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB23). Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: [B3MPyr][DCA], m (Add.) = 26 mg, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 27).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	2,4	60,0	40,0	1,5
60	6,5	48,7	51,3	3,2
90	10,6	38,9	61,1	4,1
120	14,5	32,1	67,9	4,7
150	18,8	26,4	73,6	5,0
180	22,3	22,7	77,3	5,1
210	26,2	19,2	80,8	5,0
240	30,0	16,6	83,4	5,0
270	34,0	14,3	85,7	4,9

Tabelle 40: Versuch BH118. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB26). Reaktionsbedingungen:
 m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg, T = 100 °C,
 p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 27-Abbildung 30).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	1,6	66,2	33,8	1,1
60	4,9	64,1	35,9	3,1
90	8,8	58,9	41,1	5,2
120	13,9	51,8	48,2	7,2
150	19,8	44,6	55,4	8,8
210	34,7	29,4	70,6	10,2
240	41,8	22,7	77,3	9,5

Tabelle 41: Versuch BH119. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB26). Reaktionsbedingungen:
 m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 5 mg,
 T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 29).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	9,7	44,8	55,2	4,4
60	21,9	22,9	77,1	5,0
90	39,6	9,1	90,9	3,6
120	54,8	5,2	94,8	2,9
150	67,4	3,7	96,3	2,5
180	79,4	2,5	97,5	2,0
210	88,1	1,8	98,2	1,6
240	93,6	1,2	98,8	1,2

Tabelle 42: Versuch BH120. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB26). Reaktionsbedingungen:
 m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 15 mg,
 T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 29).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	0,5	60,4	39,6	0,3
60	2,2	70,1	29,9	1,6
90	4,3	66,8	33,2	2,9
120	4,9	62,1	37,9	3,0
180	10,1	55,3	44,7	5,6
240	18,8	41,4	58,6	7,8
300	28,2	30,1	69,9	8,5

Tabelle 43: Versuch BH122. Katalysator: 2Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB24). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 20 mg,
T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 30).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	0,2	34,1	65,9	0,1
60	1,2	65,2	34,8	0,8
90	2,8	66,9	33,1	1,9
120	5,7	62,8	37,2	3,6
187	14,7	49,0	51,0	7,2
240	26,3	36,5	63,5	9,6

Tabelle 44: Versuch BH123. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB26). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: [BMPL][DCA], m (Add.) = 24 mg,
T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 27).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	4,5	51,2	48,8	2,3
60	13,6	27,5	72,5	3,7
90	27,2	13,8	86,2	3,8
120	43,0	7,7	92,3	3,3
180	68,0	3,4	96,6	2,3
240	85,9	1,7	98,3	1,5

Tabelle 45: Versuch BH124. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB26). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: [BMIM][DCA], m (Add.) = 23 mg,
T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 27).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	1,5	60,0	40,0	0,9
60	2,9	51,6	48,4	1,5
90	4,3	45,2	54,8	1,9
120	5,7	38,8	61,2	2,2
180	7,7	31,0	69,0	2,4
240	10,4	24,4	75,6	2,5
300	14,1	18,4	81,6	2,6



Tabelle 46: Versuch BH126. Katalysator: 5Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB25). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 50 mg, T = 100 °C,
p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 30, Abbildung 32).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	1,2	67,2	32,8	0,8
60	7,5	56,9	43,1	4,3
90	14,2	50,3	49,7	7,2
120	24,0	42,7	57,3	10,2
150	35,0	35,6	64,4	12,5
210	65,0	21,2	78,8	13,8
270	73,2	17,4	82,6	12,7

Tabelle 47: Versuch BH128. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB27). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL,
V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 29, Tabelle 9).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	36,3	2,1	97,9	0,8
30	62,5	0,8	99,2	0,5
45	86,3	0,3	99,7	0,3
60	99,8	0,0	100,0	0,0

Tabelle 48: Versuch BH141. Katalysator: 1Ru/Al₂O₃ (nach Mitsui, FSB29). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 250 °C, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL,
V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Tabelle 9).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	3,4	27,9	72,1	1,0
30	12,7	19,8	80,2	2,5
60	31,7	14,9	85,1	4,7
90	53,8	10,8	89,2	5,8
120	73,1	7,8	92,2	5,7

Tabelle 49: Versuch BH144. Katalysator: 1Ru/Al₂O₃ (nach Mitsui, FSB29). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 250 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 5 mg,

T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Tabelle 9).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	0,9	36,6	63,4	0,3
30	2,2	37,6	62,4	0,8
60	5,0	39,0	61,0	1,9
90	7,7	37,2	62,8	2,9
120	10,3	34,6	65,4	3,6
150	13,3	31,5	68,5	4,2
180	15,8	28,9	71,1	4,6
240	21,6	23,7	76,3	5,1

Tabelle 50: Versuch BH148. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB28). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: Diethylamin, m (Add.) = 7 mg,

T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 28).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
60	3,1	52,1	47,9	1,6
90	7,1	46,0	54,0	3,3
180	23,2	17,7	82,3	4,1
210	29,8	12,0	88,0	3,6
240	37,1	8,1	91,9	3,0

Tabelle 51: Versuch BH149. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB28). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: Monoethanolamin, m (Add.) = 8 mg,

T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 28).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	1,1	53,2	46,8	0,6
60	2,6	55,3	44,7	1,4
90	4,3	57,7	42,3	2,5
120	4,4	56,7	43,3	2,5
180	10,3	33,5	66,5	3,4
240	18,6	17,6	82,4	3,3



Tabelle 52: Versuch BH150. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB28). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: Diethanolamin, m (Add.) = 13 mg,

T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 28).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	0,6	32,2	67,8	0,2
60	2,1	56,7	43,3	1,2
90	3,8	55,6	44,4	2,1
120	5,7	49,4	50,6	2,8
180	10,6	33,8	66,2	3,6
240	18,4	19,0	81,0	3,5
300	31,7	9,0	91,0	2,9

Tabelle 53: Versuch BH151. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB28). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: Ethylendiamin, m (Add.) = 8 mg,

T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 28).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
60	0,9	54,2	45,8	0,5
90	1,4	58,1	41,9	0,8
120	2,0	58,6	41,4	1,2
180	3,4	52,4	47,6	1,8
240	5,2	43,5	56,5	2,2

Tabelle 54: Versuch BH157. Katalysator: 0,5Ru/Al₂O₃ (IW, FSB32). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 250 °C, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL,

V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 24).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	13,4	19,6	80,4	2,6
30	25,0	15,4	84,6	3,9
60	52,5	8,3	91,7	4,4
90	80,1	3,8	96,2	3,0
122	100,0	0,0	100,0	0,0

Tabelle 55: Versuch BH160. Katalysator: 0,2Ru/Al₂O₃ (IW, FSB35). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 250 °C, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL,

V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 24).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	3,3	21,0	79,0	0,7
30	5,5	18,7	81,3	1,0
45	8,0	16,8	83,2	1,3
60	11,0	15,4	84,6	1,7
90	17,6	12,8	87,2	2,3
120	25,7	10,4	89,6	2,7
182	43,4	6,5	93,5	2,8
240	58,5	4,5	95,5	2,6
300	63,5	3,5	96,5	2,2
360	77,7	2,5	97,5	1,9

Tabelle 56: Versuch BH161. Katalysator: 0,1Ru/Al₂O₃ (IW, FSB36). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 250 °C, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL,

V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 24).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	2,0	17,3	82,7	0,3
60	4,1	14,4	85,6	0,6
90	5,5	13,1	86,9	0,7
120	7,5	12,1	87,9	0,9
180	9,7	11,5	88,5	1,1
242	14,3	10,3	89,7	1,5
300	18,4	9,3	90,7	1,7
360	22,5	8,1	91,9	1,8

Tabelle 57: Versuch BH162. Katalysator: 0,6Ru/Al₂O₃ (IW, FSB37). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 250 °C, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL,

V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 24).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	14,6	16,1	83,9	2,4
30	28,1	10,1	89,9	2,9
45	42,9	6,1	93,9	2,6
60	57,2	3,9	96,1	2,2
75	69,5	2,5	97,5	1,8
90	82,9	1,6	98,4	1,3
105	95,2	0,8	99,2	0,7

Tabelle 58: Versuch BH163. Katalysator: 0,7Ru/Al₂O₃ (IW, FSB38). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 250 °C, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL,

V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 24).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	14,1	16,6	83,4	2,3
30	29,4	10,1	89,9	3,0
45	45,5	6,0	94,0	2,7
60	61,0	3,8	96,2	2,3
75	74,7	2,4	97,6	1,8
90	88,3	1,4	98,6	1,2
105	99,2	0,3	99,7	0,3
120	99,8	0,0	100,0	0,0

Tabelle 59: Versuch BH164. Katalysator: 0,4Ru/Al₂O₃ (IW, FSB33). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 250 °C, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL,

V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 24).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	10,7	18,8	81,2	2,0
30	24,4	11,4	88,6	2,8
45	33,6	8,7	91,3	2,9
60	41,9	6,5	93,5	2,7
95	68,7	3,3	96,7	2,2
120	84,8	1,8	98,2	1,5
150	99,1	0,3	99,7	0,3

Tabelle 60: Versuch BH169. Katalysator: 0,5Ru/Al₂O₃ (IW, FSB39). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 250 °C, T = 75 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL,

V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 25).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	3,9	16,4	83,6	0,6
30	9,8	11,8	88,2	1,2
60	24,4	5,5	94,5	1,3
90	40,0	2,7	97,3	1,1
120	54,8	1,6	98,4	0,9
150	73,2	0,9	99,1	0,7
210	98,5	0,1	99,9	0,1

Tabelle 61: Versuch BH170. Katalysator: 0,5Ru/Al₂O₃ (IW, FSB39). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 250 °C, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL,
V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 25).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	8,3	22,0	78,0	1,8
30	17,3	15,3	84,7	2,7
60	40,4	6,9	93,1	2,8
90	62,0	3,2	96,8	2,0
120	84,8	1,6	98,4	1,4
180	99,1	0,3	99,7	0,3

Tabelle 62: Versuch BH171. Katalysator: 0,5Ru/Al₂O₃ (IW, FSB39). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 250 °C, T = 150 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL,
V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 25).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
5	5,3	34,5	65,5	1,8
10	7,6	30,9	69,1	2,4
15	12,2	26,8	73,2	3,3
20	15,2	23,9	76,1	3,6
25	18,7	21,0	79,0	3,9
30	23,2	18,2	81,8	4,2
40	34,5	12,9	87,1	4,5
50	46,0	9,7	90,3	4,5
60	57,1	7,5	92,5	4,3
90	92,3	2,7	97,3	2,5

Tabelle 63: Versuch BH172. Katalysator: 0,5Ru/Al₂O₃ (IW, FSB39). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 250 °C, T = 125 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL,
V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 25, Abbildung 26).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	12,8	25,5	74,5	3,3
30	28,6	16,9	83,1	4,8
45	43,6	11,2	88,8	4,9
60	61,4	6,9	93,1	4,2
75	76,8	4,6	95,4	3,5
90	92,2	2,6	97,4	2,4
105	99,4	0,5	99,5	0,5

Tabelle 64: Versuch BH173. Katalysator: 0,5Ru/Al₂O₃ (IW, FSB39). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 250 °C, T = 175 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL,
V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 25).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
5	6,0	20,1	79,9	1,2
18	8,9	12,2	87,8	1,1
32	14,4	8,3	91,7	1,2
60	33,7	3,7	96,3	1,2

Tabelle 65: Versuch BH175. Katalysator: 0,5Ru/Al₂O₃ (IW, FSB39). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 250 °C, T = 125 °C, p = 40 bar, V (BEN) = 50 mL,
V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 26).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
10	38,9	13,3	86,7	5,2
20	72,3	6,3	93,7	4,5
30	98,8	0,9	99,1	0,8

Tabelle 66: Versuch BH176. Katalysator: 0,5Ru/Al₂O₃ (IW, FSB39). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 250 °C, T = 125 °C, p = 10 bar, V (BEN) = 50 mL,
V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 26).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	2,2	26,5	73,5	0,6
60	6,1	29,9	70,1	1,8
90	9,7	25,1	74,9	2,4
156	20,1	15,4	84,6	3,1
210	28,1	11,2	88,8	3,1
270	38,4	7,8	92,2	3,0

Tabelle 67: Versuch BH178. Katalysator: 0,5Ru/Al₂O₃ (IW, FSB39). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 250 °C, T = 125 °C, p = 30 bar, V (BEN) = 50 mL,
V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 26).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
5	8,9	27,3	72,7	2,4
10	12,5	26,8	73,2	3,4
15	16,8	26,2	73,8	4,4
20	21,9	25,0	75,0	5,5
25	25,2	23,9	76,1	6,0
30	30,0	22,6	77,4	6,8
40	41,4	19,4	80,6	8,1
50	52,9	16,4	83,6	8,7
60	58,7	14,2	85,8	8,3
90	98,3	3,4	96,6	3,3
105	99,5	1,1	98,9	1,1

Tabelle 68: Versuch BH179. Katalysator: 0,5Ru/Al₂O₃ (IW, FSB39). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 250 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 5 mg,
T = 150 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹.

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	3,8	30,0	70,0	1,1
30	5,8	33,8	66,2	2,0
60	11,0	31,6	68,4	3,5
90	17,8	23,9	76,1	4,3
180	44,1	10,0	90,0	4,4
240	65,1	6,9	93,1	4,5
300	87,3	3,7	96,3	3,2

Tabelle 69: Versuch BH201. Katalysator: 0,55Ru/Al₂O₃-3[EMIM][EtS] (IW). Reaktionsbedingungen:
m (Kat) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 250 °C, m ([EMIM][EtS]) = 19 mg, T = 150 °C,
p = 40 bar, V (Benzol) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
5	6,2	25,1	74,9	1,6
10	12,0	14,7	85,3	1,8
15	21,3	8,4	91,6	1,8
20	31,8	5,1	94,9	1,6
25	43,2	3,3	96,7	1,4
30	56,9	2,0	98,0	1,2

Tabelle 70: Versuch BH209. Katalysator: 2,3Ru/Al₂O₃ (Koch Light Laboratories). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 1 g, Reduktionstemperatur: 200 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 72 mg,
T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 31).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	5,6	54,0	46,0	3,0
60	13,4	46,7	53,3	6,2
90	25,6	36,5	63,5	9,3
120	35,7	29,2	70,8	10,4
150	49,1	21,6	78,4	10,6
210	76,2	10,8	89,2	8,2
270	93,3	4,6	95,4	4,3

Tabelle 71: Versuch BH213. Katalysator: 0,8Ru/Al₂O₃ (Alfa Aesar). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 1 g, Reduktionstemperatur: 350 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 20 mg,
T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 31).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	2,0	56,5	43,5	1,1
60	6,1	48,5	51,5	2,9
90	10,9	35,5	64,5	3,9
120	17,3	22,0	78,0	3,8
150	25,3	13,7	86,3	3,5
180	35,0	8,8	91,2	3,1
240	57,3	4,4	95,6	2,5
300	79,6	2,2	97,8	1,7

Tabelle 72: Versuch BH259. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB81). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, d_K > 200 µm, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,
T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 42).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	6,0	57,6	42,4	3,5
60	15,6	43,0	57,0	6,7
90	27,6	26,3	73,7	7,2
120	38,8	14,1	85,9	5,5
180	61,4	6,4	93,6	3,9
240	74,8	4,3	95,7	3,3
300	84,5	3,2	96,8	2,7

Tabelle 73: Versuch BH260. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB81). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, d_K = 100-200 µm, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,
T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 42).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
120	2,0	54,5	45,5	1,1
180	7,8	54,6	45,4	4,3
240	19,9	40,8	59,2	8,1
300	40,6	22,8	77,2	9,3
360	64,2	11,0	89,0	7,1

Tabelle 74: Versuch BH261. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB81). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, d_K = 50-100 µm, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,
T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 42).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
90	1,4	47,8	52,2	0,7
120	4,1	57,8	42,2	2,3
180	16,0	46,1	53,9	7,4
240	34,4	29,3	70,7	10,1
300	54,0	16,5	83,5	8,9
360	70,5	9,9	90,1	7,0

Tabelle 75: Versuch BH263. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB81). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, d_K = 50-100 µm, Reduktionstemperatur: 400 °C, T = 100 °C, p = 20 bar,
V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 41).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	1,5	30,3	69,7	0,4
40	21,9	7,6	92,4	1,7
60	65,2	0,7	99,3	0,5
72	92,6	0,3	99,7	0,3

Tabelle 76: Versuch BH264. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB81). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, d_K = 100-200 µm, Reduktionstemperatur: 400 °C, T = 100 °C, p = 20 bar,
V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 41).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
40	8,2	27,3	72,7	2,2
50	19,7	7,0	93,0	1,4
60	36,5	2,4	97,6	0,9
80	83,0	0,4	99,6	0,3
95	99,8	0,2	99,8	0,2



Tabelle 77: Versuch BH269. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB81). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: [NCPMIM][DCA], m (Add.) = 24 mg,
T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 27).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
120	0,3	47,6	52,4	0,2
180	0,7	64,7	35,3	0,5
240	1,3	63,8	36,2	0,9
300	2,1	60,1	39,9	1,2
360	2,8	54,5	45,5	1,5
420	3,5	50,7	49,3	1,8

Tabelle 78: Versuch BH271. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB81). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, d_K < 50 µm, Reduktionstemperatur: 400 °C, T = 100 °C, p = 20 bar,
V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 41).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	5,7	31,9	68,1	1,8
30	18,1	10,0	90,0	1,8
40	33,9	4,2	95,8	1,4
50	53,6	2,5	97,5	1,3
60	73,8	1,3	98,7	1,0
70	95,0	0,8	99,2	0,8

Tabelle 79: Versuch BH272. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB81). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, d_K < 50 µm, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,
T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 42).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
120	8,1	56,0	44,0	4,5
150	13,8	48,7	51,3	6,7
180	21,0	40,4	59,6	8,5
210	28,8	31,2	68,8	9,0
240	37,7	22,1	77,9	8,3
270	46,3	15,6	84,4	7,2
300	54,6	11,6	88,4	6,3

Tabelle 80: Versuch BH310. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB98). Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 3 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 60 mg, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 32-Abbildung 35, Abbildung 59, Tabelle 8, Tabelle 10).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	5,1	59,4	40,6	3,1
25	13,1	51,5	48,5	6,8
35	21,3	45,1	54,9	9,6
45	28,9	39,7	60,3	11,5
55	35,5	35,5	64,5	12,6
65	41,6	31,9	68,1	13,3
75	47,5	28,6	71,4	13,6
90	56,2	24,3	75,7	13,7
105	64,3	20,5	79,5	13,2
120	71,9	17,1	82,9	12,3
135	78,5	14,1	85,9	11,0
150	84,2	11,4	88,6	9,6
165	89,1	8,9	91,1	7,9
180	93,0	6,8	93,2	6,3

Tabelle 81: Versuch BH311. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB98). Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 3 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 80 mg, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 32, Abbildung 33).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	0,9	68,5	31,5	0,6
30	5,4	61,4	38,6	3,3
45	11,2	56,3	43,7	6,3
60	16,2	50,4	49,6	8,2
90	24,6	41,9	58,1	10,3
120	32,8	34,8	65,2	11,4
150	40,0	29,4	70,6	11,8
180	48,7	24,3	75,7	11,8
210	56,2	20,7	79,3	11,6
240	63,8	17,2	82,8	11,0
270	70,5	14,5	85,5	10,2

Tabelle 82: Versuch BH313. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB99). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 3 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: ZnCl₂, m (Add.) = 377 mg,

T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 34).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	2,1	80,1	19,9	1,7
45	2,9	77,9	22,1	2,3
60	3,8	77,7	22,3	2,9
90	5,3	73,9	26,1	3,9
120	6,6	71,4	28,6	4,7
180	9,2	65,9	34,1	6,1
240	11,5	60,9	39,1	7,0
300	13,7	56,4	43,6	7,7

Tabelle 83: Versuch BH314. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB99). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 3 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: ZnCl₂, m (Add.) = 200 mg,

T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 34, Tabelle 8).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	1,5	80,3	19,7	1,2
30	3,0	77,9	22,1	2,3
45	4,6	75,0	25,0	3,4
120	12,5	59,9	40,1	7,5

Tabelle 84: Versuch BH315. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB99). Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 3 g,

Reduktionstemperatur: 400 °C, Additive: ZnCl₂ und NaDCA, m (ZnCl₂) = 105 mg, m (NaDCA) = 60 mg,

T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Tabelle 8).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	0,0	0,0	0,0	0,0
60	0,0	0,0	0,0	0,0
120	0,0	0,0	0,0	0,0
270	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabelle 85: Versuch BH316. Katalysator: 2Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB100). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 2 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 80 mg, T = 100 °C, p = 20 bar,
V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 32, Abbildung 33, Tabelle 8).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	1,1	72,9	27,1	0,8
30	5,3	63,3	36,7	3,3
45	11,8	55,3	44,7	6,5
60	18,3	48,9	51,1	8,9
75	25,2	43,1	56,9	10,9
90	32,0	38,6	61,4	12,4
105	39,7	34,0	66,0	13,5
120	47,1	29,8	70,2	14,0
150	62,6	22,6	77,4	14,2
180	76,8	16,2	83,8	12,4

Tabelle 86: Versuch BH317. Katalysator: 2Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB100). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 3 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 100 mg, T = 100 °C,
p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 32, Abbildung 33).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	3,7	63,9	36,1	2,4
25	8,8	56,2	43,8	4,9
35	15,1	50,2	49,8	7,6
45	21,4	44,5	55,5	9,5
55	27,6	40,0	60,0	11,0
65	33,9	35,9	64,1	12,2
75	41,1	32,2	67,8	13,2
90	51,6	27,0	73,0	13,9
105	62,1	22,4	77,6	13,9
120	71,6	18,0	82,0	12,9

Tabelle 87: Versuch BH318. Katalysator: 2Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB100). Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 2 g,
Reduktionstemperatur: 400 °C, Additive: ZnCl₂ und NaDCA, m (ZnCl₂) = 50 mg, m (NaDCA) = 50 mg,
T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Tabelle 8).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	0,0	0,0	0,0	0,0
60	0,0	0,0	0,0	0,0
120	0,0	0,0	0,0	0,0
180	0,0	0,0	0,0	0,0
240	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabelle 88: Versuch BH320. Katalysator: 0,05Zn-1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB101). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 2 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL,
V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 35).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
5	16,4	1,3	98,7	0,2
15	37,4	0,5	99,5	0,2
25	62,1	0,2	99,8	0,1
35	86,7	0,0	100,0	0,0
45	94,6	0,0	100,0	0,0

Tabelle 89: Versuch BH321. Katalysator: 0,05Zn-1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB101). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 2 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 40 mg,
T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 35).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	7,3	53,6	46,4	3,9
45	9,4	55,4	44,6	5,2
60	11,4	53,8	46,2	6,1
75	12,5	52,0	48,0	6,5
90	14,5	50,2	49,8	7,3
120	17,4	47,3	52,7	8,2
180	24,6	39,8	60,2	9,8
240	32,4	33,2	66,8	10,8
300	36,2	29,3	70,7	10,6

Tabelle 90: Versuch BH322. Katalysator: 0,05Zn-1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB101). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 2 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 30 mg,
T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 35).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	6,0	56,2	43,8	3,4
30	12,3	51,0	49,0	6,3
45	17,4	46,7	53,3	8,2
60	20,9	43,7	56,3	9,1
75	24,4	40,9	59,1	10,0
90	27,3	38,5	61,5	10,5
105	30,3	36,6	63,4	11,1
120	32,7	35,1	64,9	11,4
135	35,2	33,4	66,6	11,7
195	47,9	27,2	72,8	13,0
240	56,1	22,8	77,2	12,8

Tabelle 91: Versuch BH323. Katalysator: 5Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB102). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 2 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 200 mg, T = 100 °C,
p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 32, Abbildung 33).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	3,6	56,1	43,9	2,0
45	5,9	54,1	45,9	3,2
90	16,9	47,0	53,0	8,0
120	23,8	41,6	58,4	9,9
180	38,7	32,6	67,4	12,6
210	45,8	28,7	71,3	13,1
240	52,2	25,1	74,9	13,1

Tabelle 92: Versuch BH324. Katalysator: 5Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB102). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 2 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 150 mg, T = 100 °C,
p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 32, Abbildung 33).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	3,8	54,8	45,2	2,1
40	13,5	49,1	50,9	6,6
55	20,3	44,7	55,3	9,1
70	25,7	41,0	59,0	10,5
85	30,8	37,7	62,3	11,6
100	35,2	35,0	65,0	12,3
115	40,6	32,2	67,8	13,1
180	67,8	19,6	80,4	13,3
205	77,0	14,8	85,2	11,4

Tabelle 93: Versuch BH338. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB107). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg, T = 100 °C, p (Ar) = 6 bar,
p (H₂) = 14 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 48, Abbildung 51).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	1,9	68,0	32,0	1,3
40	5,4	62,9	37,1	3,4
60	9,7	57,0	43,0	5,5
90	18,1	44,2	55,8	8,0
140	34,5	21,4	78,6	7,4
200	58,2	6,9	93,1	4,0
240	76,4	4,1	95,9	3,1

Tabelle 94: Versuch BH339. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB107). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg, T = 100 °C, p (Ar) = 8 bar,
p (H₂) = 12 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 48, Abbildung 51).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	3,6	56,4	43,6	2,0
40	7,9	55,5	44,5	4,4
60	13,1	49,7	50,3	6,5
90	23,4	36,6	63,4	8,6
120	35,8	17,1	82,9	6,1
150	49,1	8,1	91,9	4,0
210	71,7	4,0	96,0	2,9

Tabelle 95: Versuch BH340. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB107). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg, T = 100 °C, p (Ar) = 10 bar,
p (H₂) = 10 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 48, Abbildung 51).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	2,6	64,7	35,3	1,7
40	6,0	59,2	40,8	3,6
60	10,1	54,4	45,6	5,5
90	16,4	46,4	53,6	7,6
120	23,5	37,3	62,7	8,8
150	30,5	26,9	73,1	8,2
195	44,6	13,7	86,3	6,1
240	55,2	9,0	91,0	5,0
285	62,6	7,3	92,7	4,6
345	72,6	5,9	94,1	4,2

Tabelle 96: Versuch BH341. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB107). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg, T = 100 °C, p (Ar) = 12 bar,
p (H₂) = 8 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 48, Abbildung 51).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	1,5	55,6	44,4	0,8
50	4,6	60,2	39,8	2,8
80	8,1	57,5	42,5	4,7
110	11,4	52,7	47,3	6,0
140	14,9	47,3	52,7	7,0
210	25,2	33,4	66,6	8,4
270	35,0	18,6	81,4	6,5
330	45,9	9,4	90,6	4,3
375	52,4	7,0	93,0	3,7

Tabelle 97: Versuch BH342. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB107). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg, T = 100 °C, p (Ar) = 15 bar,
p (H₂) = 5 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 48, Abbildung 51).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	1,3	65,6	34,4	0,8
60	2,7	65,1	34,9	1,7
90	4,0	64,9	35,1	2,6
150	6,1	61,4	38,6	3,7
200	8,3	57,8	42,2	4,8
300	12,0	50,4	49,6	6,0
420	17,0	40,4	59,6	6,9

Tabelle 98: Versuch BH344. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB107). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg, T = 100 °C, p (Ar) = 3 bar,
p (H₂) = 17 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 48, Abbildung 51).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	2,6	56,9	43,1	1,5
35	5,7	55,9	44,1	3,2
50	9,0	52,8	47,2	4,7
70	14,2	46,7	53,3	6,6
90	21,4	38,7	61,3	8,3
120	36,9	21,7	78,3	8,0
150	54,4	9,3	90,7	5,1
210	80,5	3,6	96,4	2,9

Tabelle 99: Versuch BH347. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB108). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg, T = 100 °C,
p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 44, Abbildung 45).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	1,8	62,5	37,5	1,1
40	5,5	56,2	43,8	3,1
60	10,1	49,7	50,3	5,0
80	14,6	42,9	57,1	6,3
100	21,4	34,3	65,7	7,3
120	28,6	26,5	73,5	7,6
180	60,7	8,0	92,0	4,8
210	72,7	5,2	94,8	3,8
245	80,6	3,7	96,3	3,0

Tabelle 100: Versuch BH355. Katalysator: 2Ru/La₂O₃-ZnO (nach Hu, FSB114, n(La)/n(Zn) = 10:1).

Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C,
T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 52).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
10	2,3	71,7	28,3	1,6
20	4,2	67,7	32,3	2,8
30	6,4	65,5	34,5	4,2
50	10,3	63,1	36,9	6,5
70	13,8	60,5	39,5	8,3
90	18,1	57,6	42,4	10,4
120	22,3	54,5	45,5	12,2
150	25,9	51,8	48,2	13,4
230	34,0	45,7	54,3	15,5
270	38,5	42,5	57,5	16,4
330	44,3	38,4	61,6	17,0
360	47,5	36,3	63,7	17,2

Tabelle 101: Versuch BH361. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB108). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,
T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 500 min⁻¹ (Abbildung 44).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	1,4	62,8	37,2	0,9
60	5,8	53,2	46,8	3,1
90	12,1	43,3	56,7	5,3
120	20,0	33,2	66,8	6,7
150	29,2	24,2	75,8	7,1
180	43,0	15,5	84,5	6,7
240	63,5	7,6	92,4	4,8
300	79,0	4,3	95,7	3,4
360	89,3	2,4	97,6	2,1

Tabelle 102: Versuch BH362. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB108). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,
T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 750 min⁻¹ (Abbildung 44).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	0,8	60,0	40,0	0,5
30	2,8	54,9	45,1	1,5
45	5,1	56,3	43,7	2,9
60	7,7	50,9	49,1	3,9
90	15,0	39,1	60,9	5,9
120	23,9	28,2	71,8	6,7
180	45,4	13,4	86,6	6,1
240	64,5	7,2	92,8	4,7
300	80,7	3,8	96,2	3,1

Tabelle 103: Versuch BH363. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB108). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,

T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1250 min⁻¹ (Abbildung 44).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	0,7	63,4	36,6	0,4
30	2,9	59,8	40,2	1,7
45	5,0	58,0	42,0	2,9
60	7,7	54,4	45,6	4,2
90	16,3	43,5	56,5	7,1
120	24,7	26,5	73,5	6,5
180	53,6	11,0	89,0	5,9
240	75,3	4,6	95,4	3,5
300	87,7	2,5	97,5	2,2

Tabelle 104: Versuch BH365. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB109). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,

T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 46).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	2,8	56,3	43,7	1,6
40	10,0	48,2	51,8	4,8
64	19,2	41,7	58,3	8,0
90	31,0	31,7	68,3	9,8
120	48,4	17,5	82,5	8,5
150	63,9	9,3	90,7	5,9
210	86,6	4,1	95,9	3,5

Tabelle 105: Versuch BH366. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB109). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,

T = 115 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 46).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	7,5	51,0	49,0	3,8
40	15,9	48,8	51,2	7,8
60	27,0	41,0	59,0	11,1
90	44,7	27,8	72,2	12,4
120	62,5	16,8	83,2	10,5
150	68,8	13,1	86,9	9,0
180	81,4	8,9	91,1	7,2

Tabelle 106: Versuch BH367. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB109). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,

T = 130 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 46).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
10	2,0	71,3	28,7	1,4
20	3,8	64,7	35,3	2,5
40	9,2	62,4	37,6	5,7
60	18,1	51,8	48,2	9,4
90	42,1	18,1	81,9	7,6
120	73,8	4,7	95,3	3,4
150	98,4	0,8	99,2	0,8

Tabelle 107: Versuch BH368. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB109). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,

T = 85 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 46).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	2,5	30,9	69,1	0,8
60	8,2	40,3	59,7	3,3
90	14,3	35,8	64,2	5,1
120	20,1	30,4	69,6	6,1
150	27,4	24,8	75,2	6,8
180	36,4	18,9	81,1	6,9
240	55,8	10,5	89,5	5,8
300	73,3	5,9	94,1	4,3
360	85,9	3,6	96,4	3,1

Tabelle 108: Versuch BH369. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB109). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,

T = 70 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 46).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	0,2	54,2	45,8	0,1
60	1,4	49,3	50,7	0,7
90	3,9	44,3	55,7	1,7
120	6,8	40,3	59,7	2,7
150	9,3	35,8	64,2	3,3
180	11,8	31,9	68,1	3,8
240	17,5	24,4	75,6	4,3
300	24,3	18,6	81,4	4,5
360	31,4	14,5	85,5	4,5
420	41,1	11,0	89,0	4,5

Tabelle 109: Versuch BH370. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB116). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,

T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 49).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	1,9	63,9	36,1	1,2
30	5,2	57,3	42,7	3,0
45	9,1	54,3	45,7	4,9
60	13,7	49,3	50,7	6,8
90	28,7	33,0	67,0	9,5
120	45,3	13,7	86,3	6,2
180	77,2	3,7	96,3	2,9
240	93,5	2,0	98,0	1,9
300	98,3	1,1	98,9	1,1

Tabelle 110: Versuch BH371. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB108). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,

T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1500 min⁻¹ (Abbildung 44).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
40,0	3,4	49,4	50,6	1,7
60,0	7,3	52,2	47,8	3,8
80,0	12,3	46,4	53,6	5,7
100,0	18,9	39,3	60,7	7,4
120,0	26,0	32,3	67,7	8,4
150,0	39,3	21,8	78,2	8,6
180,0	51,4	13,6	86,4	7,0
210,0	62,7	8,6	91,4	5,4
240,0	72,1	6,1	93,9	4,4

Tabelle 111: Versuch BH372. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB116). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg, T = 100 °C,

p = 20 bar, V (BEN) = 20 mL, V (Hexan) = 30 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 49).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	1,7	56,2	43,8	1,0
30	3,2	53,4	46,6	1,7
60	2,6	63,1	36,9	1,7
92	5,5	58,9	41,1	3,2

Tabelle 112: Versuch BH373. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB116). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg, T = 100 °C,
p = 20 bar, V (BEN) = 40 mL, V (Hexan) = 10 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 49).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	2,9	64,6	35,4	1,9
40	5,8	59,6	40,4	3,4
60	8,4	56,7	43,3	4,8
90	13,6	50,6	49,4	6,9
152	26,0	35,5	64,5	9,2
210	37,9	25,7	74,3	9,7
270	50,2	18,5	81,5	9,3
330	61,6	13,7	86,3	8,4
390	72,2	10,2	89,8	7,4

Tabelle 113: Versuch BH374. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB116). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,
T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 250 min⁻¹ (Abbildung 44).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	0,5	33,3	66,7	0,2
50	1,5	28,0	72,0	0,4
80	3,2	25,7	74,3	0,8
110	5,0	22,6	77,4	1,1
140	7,1	20,1	79,9	1,4
203	12,1	15,1	84,9	1,8
260	17,3	11,7	88,3	2,0
320	22,9	9,0	91,0	2,1
380	29,5	6,8	93,2	2,0
410	33,5	5,8	94,2	1,9

Tabelle 114: Versuch BH375. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB116). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg, T = 100 °C,
p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 100 min⁻¹ (Abbildung 44).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
60	2,5	11,9	88,1	0,3
90	2,8	13,7	86,3	0,4
120	3,1	15,3	84,7	0,5
180	4,0	15,5	84,5	0,6
240	5,3	15,5	84,5	0,8
300	7,2	14,4	85,6	1,0
360	9,1	13,2	86,8	1,2
420	11,8	11,4	88,6	1,3
487	15,2	9,9	90,1	1,5

Tabelle 115: Versuch BH376. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB116). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg, T = 100 °C,
p = 20 bar, V (BEN) = 30 mL, V (Hexan) = 20 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 49).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	1,5	66,9	33,1	1,0
40	3,3	62,4	37,6	2,1
60	4,8	60,0	40,0	2,9
90	6,7	56,4	43,6	3,8
120	10,4	52,5	47,5	5,5
150	8,6	54,7	45,3	4,7
180	12,5	49,4	50,6	6,2
240	17,1	42,2	57,8	7,2
300	22,2	35,2	64,8	7,8
360	27,9	29,6	70,4	8,3
420	34,0	25,2	74,8	8,6
450	37,0	23,4	76,6	8,7

Tabelle 116: Versuch BH378. Katalysator: 2,8Zn-Ru (nach Sun, FSB121). Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 0,51 g,

Reduktionstemperatur: 150 °C, Dispergiermittel: ZrO₂, m (ZrO₂) = 2,8 g, Additiv: ZnSO₄·7H₂O, m (Add.) = 14 g,

T = 150 °C, p = 50 bar, V (BEN) = 40 mL, V (H₂O) = 80 mL, v_r = 1400 min⁻¹ (Abbildung 58).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
10	35,8	49,8	50,2	17,8
20	67,8	48,2	51,8	32,7
30	86,7	42,8	57,2	37,1
40	94,7	36,8	63,2	34,9

Tabelle 117: Versuch BH379. Katalysator: 2,8Zn-Ru (nach Sun, FSB121). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,51 g, Reduktionstemperatur: 150 °C, Dispergiermittel: ZrO₂, m (ZrO₂) = 2,8 g,

T = 150 °C, p = 50 bar, V (BEN) = 40 mL, V (H₂O) = 80 mL, v_r = 1400 min⁻¹ (Abbildung 58).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
5	39,1	14,6	85,4	5,7
10	58,1	16,4	83,6	9,5
15	70,5	13,9	86,1	9,8
20	81,0	11,6	88,4	9,4
25	87,4	8,7	91,3	7,6

Tabelle 118: Versuch BH380. Katalysator: 2,8Zn-Ru (nach Sun, FSB121). Reaktionsbedingungen:
 m (Kat.) = 0,51 g, Reduktionstemperatur: 150 °C, Dispergiermittel: ZrO₂, m (ZrO₂) = 2,8 g, Additiv: NaDCA,
 m (Add.) = 0,5 g, T = 150 °C, p = 50 bar, V (BEN) = 40 mL, V (H₂O) = 80 mL, v_r = 1400 min⁻¹ (Abbildung 58).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	4,7	11,0	89,0	0,5
40	5,8	16,2	83,8	0,9
60	8,0	19,2	80,8	1,5
90	11,1	39,5	60,5	4,4
120	17,5	43,0	57,0	7,5
180	44,2	45,1	54,9	19,9
255	88,8	21,0	79,0	18,7

Tabelle 119: Versuch BH385. Katalysator: 2,8Zn-Ru (nach Sun, FSB121). Reaktionsbedingungen:
 m (Kat.) = 0,51 g, Reduktionstemperatur: 150 °C, Dispergiermittel: ZrO₂, m (ZrO₂) = 2,8 g, Additiv: NaDCA,
 m (Add.) = 0,25 g, T = 150 °C, p = 50 bar, V (BEN) = 40 mL, V (H₂O) = 80 mL, v_r = 1400 min⁻¹ (Abbildung 58).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	20,8	45,2	54,8	9,4
25	42,6	35,6	64,4	15,2
35	65,5	27,0	73,0	17,7
45	85,3	17,8	82,2	15,1
60	98,0	7,7	92,3	7,6

Tabelle 120: Versuch BH387. Katalysator: 2Ru/La₂O₃-ZnO (nach Hu, FSB119, n(La)/n(Zn) = 10:1).

Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C,
 T = 125 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 52).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
10	4,5	74,3	25,7	3,3
20	6,7	71,4	28,6	4,8
40	10,9	67,0	33,0	7,3
60	13,9	63,1	36,9	8,8
90	17,7	58,3	41,7	10,3
120	20,9	54,2	45,8	11,3
180	27,5	47,1	52,9	12,9
240	33,5	41,7	58,3	14,0
300	39,0	37,2	62,8	14,5
360	44,6	33,1	66,9	14,8
420	49,6	29,9	70,1	14,9

Tabelle 121: Versuch BH388. Katalysator: 2Ru/La₂O₃-ZnO (nach Hu, FSB119, n(La)/n(Zn) = 10:1).

Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, T = 150 °C, p = 20 bar,

V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 52, Abbildung 53).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
10	6,3	67,6	32,4	4,3
20	10,1	64,5	35,5	6,5
40	17,5	59,3	40,7	10,4
60	23,7	54,2	45,8	12,9
90	32,2	47,5	52,5	15,3
120	39,9	41,9	58,1	16,7
180	53,1	33,1	66,9	17,6
240	63,9	26,3	73,7	16,8
300	73,5	20,9	79,1	15,3
360	81,7	16,1	83,9	13,2
420	88,2	12,1	87,9	10,7

Tabelle 122: Versuch BH389. Katalysator: 2Ru/La₂O₃-ZnO (nach Hu, FSB119, n(La)/n(Zn) = 10:1).

Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 4 mg,

T = 150 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 53).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	1,2	60,0	40,0	0,7
40	2,0	62,6	37,4	1,2
60	2,8	66,2	33,8	1,8
120	5,0	68,5	31,5	3,4
180	7,2	69,7	30,3	5,0
270	10,6	67,1	32,9	7,1
360	14,4	63,7	36,3	9,2
480	19,6	58,0	42,0	11,4
600	24,7	52,5	47,5	13,0
645	27,1	50,4	49,6	13,7

Tabelle 123: Versuch BH390. Katalysator: 2Ru/La₂O₃-ZnO (nach Hu, FSB119, n(La)/n(Zn) = 10:1). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 1,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 4 mg, T = 150 °C, p = 20 bar,
V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 53, Abbildung 54, Abbildung 56).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	3,8	83,7	16,3	3,2
40	6,2	81,1	18,9	5,0
60	9,1	78,5	21,5	7,2
105	15,8	71,9	28,1	11,4
150	22,5	65,2	34,8	14,7
210	32,1	56,6	43,4	18,1
270	41,1	48,5	51,5	19,9
360	54,4	38,2	61,8	20,8
480	71,0	26,6	73,4	18,9

Tabelle 124: Versuch BH391. Katalysator: 2Ru/La₂O₃-ZnO (nach Hu, FSB120, n(La)/n(Zn) = 10:1).
Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 1,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, T = 150 °C,
p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 53).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
10	11,0	52,3	47,7	5,7
20	18,2	47,8	52,2	8,7
40	35,7	39,1	60,9	13,9
60	49,4	31,8	68,2	15,7
80	62,0	25,4	74,6	15,7
100	72,5	19,9	80,1	14,5
120	81,2	15,6	84,4	12,7

Tabelle 125: Versuch BH394. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB122). Reaktionsbedingungen:
m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg, T = 100 °C,
p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 37).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	3,5	61,7	38,3	2,2
60	8,7	53,4	46,6	4,6
90	12,4	49,0	51,0	6,1
120	17,8	42,7	57,3	7,6
180	31,9	30,7	69,3	9,8
240	46,1	21,5	78,5	9,9
300	59,5	15,3	84,7	9,1

Tabelle 126: Versuch BH395. Katalysator: AB aus BH394. Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,4 g, Trocknungstemperatur: 100 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 7 mg, T = 100 °C,

p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 37).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	1,0	43,0	57,0	0,4
60	4,4	46,6	53,4	2,0
90	9,2	39,1	60,9	3,6
120	14,9	30,3	69,7	4,5
180	29,8	16,2	83,8	4,8
240	44,0	9,7	90,3	4,3
300	57,0	6,4	93,6	3,7

Tabelle 127: Versuch BH399. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB122). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg, T = 100 °C,

p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 38).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	4,6	57,2	42,8	2,6
60	12,5	46,4	53,6	5,8
90	23,6	35,8	64,2	8,5
120	35,1	25,7	74,3	9,0
180	60,6	12,0	88,0	7,2
240	79,2	7,0	93,0	5,5
300	91,7	4,3	95,7	4,0

Tabelle 128: Versuch BH400. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB122). Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg, T = 100 °C,

p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 38).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	2,7	59,2	40,8	1,6
60	8,5	54,7	45,3	4,6
90	16,2	46,6	53,4	7,5
120	25,9	34,5	65,5	8,9
180	51,1	11,5	88,5	5,9
240	71,2	5,8	94,2	4,1

Tabelle 129: Versuch BH401. Katalysator: AB aus BH399 und BH400. Reaktionsbedingungen:
 $m(\text{Kat.}) = 0,5 \text{ g}$, Trocknungstemperatur: $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Additiv: NaDCA, $m(\text{Add.}) = 9 \text{ mg}$, $T = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $p = 20 \text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$, $v_r = 1000 \text{ min}^{-1}$ (Abbildung 38).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	0,6	41,9	58,1	0,3
60	2,8	50,1	49,9	1,4
90	5,5	48,3	51,7	2,7
120	8,6	44,3	55,7	3,8
180	16,2	34,9	65,1	5,7
240	24,8	26,5	73,5	6,6
300	33,5	20,2	79,8	6,8

Tabelle 130: Versuch BH402. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB122). Reaktionsbedingungen:
 $m(\text{Kat.}) = 0,5 \text{ g}$, Reduktionstemperatur: $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Additiv: NaDCA, $m(\text{Add.}) = 10 \text{ mg}$, $T = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $p = 20 \text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$, $v_r = 1000 \text{ min}^{-1}$.

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	2,2	62,3	37,7	1,4
60	7,0	57,2	42,8	4,0
90	12,7	50,6	49,4	6,4
120	21,2	40,8	59,2	8,6
180	45,4	19,9	80,1	9,0
240	68,3	9,8	90,2	6,7
300	84,0	5,7	94,3	4,8

Tabelle 131: Versuch BH403. Katalysator: AB aus BH402. Reaktionsbedingungen:
 $m(\text{Kat.}) = 0,3 \text{ g}$, Trocknungstemperatur: $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $p = 20 \text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$, $v_r = 1000 \text{ min}^{-1}$.

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	52,9	0,9	99,1	0,5
60	100,0	0,1	99,9	0,1

Tabelle 132: Versuch BH404. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB122). Reaktionsbedingungen:
 $m(\text{Kat.}) = 0,5 \text{ g}$, Reduktionstemperatur: $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Additiv: NaDCA, $m(\text{Add.}) = 10 \text{ mg}$, $T = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $p = 20 \text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$, $v_r = 1000 \text{ min}^{-1}$.

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	2,4	44,2	55,8	1,1
60	6,6	56,3	43,7	3,7
90	11,7	52,0	48,0	6,1
120	19,5	42,8	57,2	8,3
180	39,1	19,8	80,2	7,7
240	58,0	8,1	91,9	4,7
300	71,9	5,4	94,6	3,9

Tabelle 133: Versuch BH405. Katalysator: AB aus BH404. Reaktionsbedingungen:

$m(\text{Kat.}) = 0,36 \text{ g}$, Trocknungstemperatur: $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$,

$p = 20 \text{ bar}$, $V(\text{CHE}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$, $v_r = 1000 \text{ min}^{-1}$.

t / min	X (CHE) / %	Y (CHA) / %
30	0,0	0,0
60	0,0	0,0
90	0,0	0,0
120	0,0	0,0
180	0,0	0,0
240	0,0	0,0

Tabelle 134: Versuch BH407. Katalysator: $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (nach Hu, FSB124, $n(\text{La})/n(\text{Zn}) = 5:1$).

Reaktionsbedingungen: $m(\text{Kat.}) = 1,5 \text{ g}$, Reduktionstemperatur: $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Additiv: NaDCA, $m(\text{Add.}) = 4 \text{ mg}$,

$T = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 20 \text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$, $v_r = 1000 \text{ min}^{-1}$ (Abbildung 54).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	23,6	50,6	49,4	11,9
60	43,1	34,1	65,9	14,7
90	58,9	24,1	75,9	14,2
120	76,0	15,7	84,3	11,9
150	88,3	10,0	90,0	8,9

Tabelle 135: Versuch BH408. Katalysator: $1\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$ (nach Mitsui, FSB123). Reaktionsbedingungen:

$m(\text{Kat.}) = 1,5 \text{ g}$, Reduktionstemperatur: $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Additiv: NaDCA, $m(\text{Add.}) = 30 \text{ mg}$, $T = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$,

$p = 20 \text{ bar}$, $V(\text{BEN}) = 50 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$, $v_r = 1000 \text{ min}^{-1}$ (Abbildung 39).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	13,1	51,9	48,1	6,8
60	28,2	42,3	57,7	11,9
90	42,5	34,2	65,8	14,5
120	55,9	27,4	72,6	15,3
180	78,4	16,3	83,7	12,8
240	91,7	9,0	91,0	8,2
300	97,9	4,2	95,8	4,1

Tabelle 136: Versuch BH409. Katalysator: 2Ru/La₂O₃-ZnO (nach Hu, FSB125, n(La)/n(Zn) = 1:1).
 Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 1,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 4 mg,
 T = 150 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 54).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	21,2	26,4	73,6	5,6
30	42,0	18,2	81,8	7,7
45	60,8	12,7	87,3	7,7
60	78,0	8,8	91,2	6,9
75	91,4	5,6	94,4	5,1
90	99,2	2,1	97,9	2,1

Tabelle 137: Versuch BH410. Katalysator: AB aus BH408. Reaktionsbedingungen:
 m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg, T = 100 °C,
 p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 39).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	0,5	8,8	91,2	0,0
60	0,6	14,0	86,0	0,1
90	0,7	14,9	85,1	0,1
180	1,0	12,8	87,2	0,1

Tabelle 138: Versuch BH411. Katalysator: 2Ru/La₂O₃-ZnO (nach Hu, FSB126, n(La)/n(Zn) = 1:5).
 Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 1,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA,
 m (Add.) = 4 mg, T = 150 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 54).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	8,1	63,0	37,0	5,1
60	16,8	49,9	50,1	8,4
90	27,6	38,6	61,4	10,7
120	39,5	29,6	70,4	11,7
180	67,1	16,0	84,0	10,7
240	93,1	6,0	94,0	5,6

Tabelle 139: Versuch BH412. Katalysator: 2Ru/La₂O₃-ZnO (nach Hu, FSB127, n(La)/n(Zn) = 1:10).
 Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 1,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA,
 m (Add.) = 4 mg, T = 150 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 54).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	19,0	24,6	75,4	4,7
30	39,6	16,5	83,5	6,5
45	56,6	11,7	88,3	6,6
60	72,3	8,2	91,8	6,0
75	87,2	5,2	94,8	4,6
90	97,5	2,4	97,6	2,3

Tabelle 140: Versuch BH413. Katalysator: 2Ru/La₂O₃-ZnO (nach Hu, FSB124, n(La)/n(Zn) = 5:1).

Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 1,3 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 9 mg,

T = 150 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 55).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	2,9	81,0	19,0	2,4
60	6,2	80,4	19,6	5,0
90	9,5	76,5	23,5	7,3
120	13,5	70,9	29,1	9,6
180	21,9	61,6	38,4	13,5
240	31,3	52,0	48,0	16,3
300	41,5	43,2	56,8	17,9

Tabelle 141: Versuch BH414. Katalysator: 2Ru/La₂O₃-ZnO (nach Hu, FSB125, n(La)/n(Zn) = 1:1).

Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 1,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,

T = 150 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 55).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	14,9	35,6	64,4	5,3
30	24,8	28,6	71,4	7,1
45	34,1	22,9	77,1	7,8
60	44,0	18,2	81,8	8,0
75	54,4	14,5	85,5	7,9
90	65,9	11,2	88,8	7,4
105	76,4	8,5	91,5	6,5
120	86,9	5,9	94,1	5,2

Tabelle 142: Versuch BH415. Katalysator: 2Ru/La₂O₃-ZnO (nach Hu, FSB127, n(La)/n(Zn) = 1:10).

Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 1,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,

T = 150 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 55).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
15	18,2	26,9	73,1	4,9
30	32,6	20,4	79,6	6,6
45	47,5	14,9	85,1	7,1
60	61,1	11,0	89,0	6,7
75	75,2	7,9	92,1	5,9
90	87,2	5,4	94,6	4,7
105	97,1	2,5	97,5	2,4

Tabelle 143: Versuch BH419. Katalysator: 2Ru/La₂O₃-ZnO (nach Hu, FSB120, n(La)/n(Zn) = 10:1).
 Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 1,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,
 T = 150 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 55).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	2,3	80,4	19,6	1,9
60	4,6	77,5	22,5	3,6
90	6,9	75,8	24,2	5,2
120	9,5	72,4	27,6	6,9
180	15,1	64,8	35,2	9,8
240	22,4	56,0	44,0	12,5
300	30,8	47,5	52,5	14,6
360	39,3	41,0	59,0	16,1

Tabelle 144: Versuch BH420. Katalysator: 2Ru/La₂O₃-ZnO (nach Hu, FSB126, n(La)/n(Zn) = 1:5).
 Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 1,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg,
 T = 150 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 55).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	2,8	74,3	25,7	2,1
60	5,4	65,6	34,4	3,5
90	8,3	59,9	40,1	5,0
120	11,6	54,6	45,4	6,3
180	20,4	44,1	55,9	9,0
240	32,4	33,9	66,1	11,0
300	47,8	24,7	75,3	11,8

Tabelle 145: Versuch BH421. Katalysator: 2Ru/La₂O₃-ZnO (nach Hu, FSB129, n(La)/n(Zn) = 10:1).
 Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 1,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 4 mg,
 T = 150 °C, p = 30 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 56, Abbildung 59, Tabelle 10).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	6,2	78,8	21,2	4,9
40	9,5	75,6	24,4	7,2
62	14,3	72,1	27,9	10,3
90	20,9	66,9	33,1	13,9
123	28,9	59,8	40,2	17,3
180	44,1	47,5	52,5	21,0
210	52,1	41,5	58,5	21,6
240	59,5	36,0	64,0	21,5
270	67,4	30,7	69,3	20,7
303	75,4	25,3	74,7	19,1

Tabelle 146: Versuch BH422. Katalysator: 2Ru/La₂O₃-ZnO (nach Hu, FSB129, n(La)/n(Zn) = 10:1).
 Reaktionsbedingungen: m (Kat.) = 1,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 4 mg,
 T = 150 °C, p = 50 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 56).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
20	5,9	75,1	24,9	4,5
40	9,1	72,4	27,6	6,6
60	12,3	70,6	29,4	8,7
80	16,0	67,9	32,1	10,9
100	19,4	65,2	34,8	12,7
120	22,8	62,9	37,1	14,4
180	34,3	54,8	45,2	18,8
210	40,1	50,5	49,5	20,2
240	46,1	46,3	53,7	21,3
270	52,0	42,1	57,9	21,9
300	57,8	38,2	61,8	22,1

Tabelle 147: Versuch BH425. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB131). Reaktionsbedingungen:
 m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: [HOEMIM][DCA], m (Add.) = 20 mg,
 T = 100 °C, p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 27).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	1,2	64,4	35,6	0,8
60	2,2	53,3	46,7	1,2
123	3,5	48,9	51,1	1,7
180	4,1	47,4	52,6	2,0
240	4,7	45,4	54,6	2,2
300	5,2	45,2	54,8	2,3

Tabelle 148: Versuch BH426. Katalysator: 1Ru/La₂O₃ (nach Mitsui, FSB131). Reaktionsbedingungen:
 m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg, T = 100 °C,
 p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 40).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
30	4,9	56,0	44,0	2,8
70	13,4	44,4	55,6	5,9
90	17,6	39,1	60,9	6,9
120	23,1	31,6	68,4	7,3
180	32,6	21,7	78,3	7,1
240	38,8	17,1	82,9	6,7

Tabelle 149: Versuch BH427. Katalysator: AB aus BH426. Reaktionsbedingungen:

m (Kat.) = 0,5 g, Reduktionstemperatur: 400 °C, Additiv: NaDCA, m (Add.) = 10 mg, T = 100 °C,

p = 20 bar, V (BEN) = 50 mL, V (H₂O) = 100 mL, v_r = 1000 min⁻¹ (Abbildung 40).

t / min	X (BEN) / %	S (CHE) / %	S (CHA) / %	Y (CHE) / %
0	10,8	16,1	83,9	1,7
15	23,4	5,9	94,1	1,4
28	33,7	3,5	96,5	1,2
44	44,6	2,4	97,6	1,1
59	53,6	2,0	98,0	1,0
74	61,5	1,5	98,5	0,9
91	69,0	1,2	98,8	0,8
120	79,0	0,8	99,2	0,7

Abkürzungsverzeichnis

Allgemein

Add.	Additiv
Anol	Cyclohexanol
Anon	Cyclohexanon
BASIL	Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids
BEN	Benzol
BET	Brunauer-Emmett-Teller
$[\text{BF}_4]^-$	Tetrafluoroborat
$[\text{B3MPyr}]^+$	N-Butyl-3-methylpyridinium
$[\text{BMIM}]^+$	1-Butyl-3-methylimidazolium
$[\text{BMPL}]^+$	1-Butyl-3-methylpyrrolidinium
$[\text{BPyr}]^+$	1-Butylpyridinium
BTX	Benzol-Toluol-Xylol
CAS	Chemical Abstracts Service
Ca-Zahl	Carberry-Zahl
CHA	Cyclohexan
CHE	Cyclohexen
CMR	chemical mixing and reduction
$[\text{DCA}]^-$	Dicyanamid
Et_2NH_2	Diethylamin
DEA	Diethanolamin
EDA	Ethylendiamin
FID	Flammenionisationsdetektor
$[\text{HOEMIM}]^+$	1-Hydroxyethyl-3-methylimidazolium
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IL	Ionische Flüssigkeit
IW	Incipient wetness
Kat.	Katalysator
$[\text{MeHPO}_3]^-$	Methylphosphonat
MEA	Monoethanolamin
$[\text{MMIM}]^+$	1-Methyl-3-methylimidazolium
$[\text{NCPMIM}]^+$	1-Cyanopropyl-3-methylimidazolium
$[\text{OAc}]^-$	Acetat
$[\text{OctSO}_4]^-$	Octylsulfat
Org.	Organik
$[\text{OTf}]^-$	Triflat
PEG-6000	Polyethylenglykol mit einer Molmasse von 6000 g mol^{-1}
PEG-10000	Polyethylenglykol mit einer Molmasse von 10000 g mol^{-1}
Φ_s	Weisz-Prater-Kriterium
RFA	Röntgen-Fluoreszenz-Analyse
SCILL	Solid Catalyst with an Ionic Liquid Layer

SILP	Supported Ionic Liquid Phase
SMSI	Strong-Metal-Support-Interaction
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethoxysilan
TPD	Temperatur-programmierte Desorption
TPO	Temperatur-programmierte Oxidation
TPR	Temperatur-programmierte Reduktion
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgen-Diffraktometrie

Physikalische Größen

a_{Ru}	Platzbedarf eines Rutheniumatoms auf der Oberfläche	/ nm ²
A_i	GC-Fläche der Komponente i	
A_{ls}	Austauschfläche	/ m ²
α_c	Korrekturfaktor	
b_t	Normierungsfaktor zum Zeitpunkt t	
B_i	Kalibrierfaktor der Komponente i	/ mol
c	Konzentration	/ mol L ⁻¹
$c_{\text{H}_2, \text{L}}$	Konzentration von Wasserstoff in Wasser	/ mol m ⁻³
c_s	Konzentration in der Katalysatorpore	/ mol L ⁻¹
d	Durchmesser	/ m
d_i	Innendurchmesser	/ mm
d_K	Korngröße des Katalysators	/ μm
d_p	Durchmesser der Katalysatorpore	/ nm
D	Dispersität	/ %
D_{AB}	Diffusionskoeffizient	/ m ² s ⁻¹
D_{eff}	Diffusionskoeffizient in der Katalysatorpore	
δ_i	Dichte der Komponente i	/ g mL ⁻¹
δ_K	scheinbare Dichte des Katalysators	/ g mL ⁻¹
f_{st}	Stöchiometriefaktor	
g	Erdbeschleunigung	/ m s ⁻²
k_{ls}	Stoffübergangskoeffizient	/ m s ⁻¹
l	Länge	/ m
LHSV	liquid hourly space velocity	/ h ⁻¹
m_i	Masse der Komponente i	/ g
M_i	Molmasse der Komponente i	/ g mol ⁻¹
μ_i	Viskosität der Komponente i	/ kg m ⁻¹ s ⁻¹
n	Stoffmenge	/ mol
N_A	Avogadro-Konstante	/ mol ⁻¹
N_S	Metallatome an der Oberfläche	
N_T	Gesamtzahl der Metallatome	
p	Druck	/ bar

$p_{c,i}$	kritischer Druck der Komponente i	/ bar
ρ_{Ru}	Dichte eines Rutheniumatoms	/ g mL ⁻¹
r	Reaktionsgeschwindigkeit	/ mol s ⁻¹
r_{eff}	gemessene Reaktionsgeschwindigkeit	/ mol s ⁻¹
$r_{H_2, obs}$	Verbrauchsgeschwindigkeit von Wasserstoff	/ mol s ⁻¹
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute	/ g _{CHE} g _{Ru} ⁻¹ min ⁻¹
S	Selektivität	/ %
σ_i	Oberflächenspannung	/ kg s ⁻¹
t	Zeit	/ min oder h
t_i	Schichtdicke	/ μm
T	Temperatur	/ °C
$T_{b,i}$	Siedetemperatur der Komponente i	/ K
T_{br}	Quotient aus T_b und T_c	
$T_{c,i}$	kritische Temperatur der Komponente i	/ K
TOF	Turnover-Frequency	/ s ⁻¹ oder h ⁻¹
TOS	time-on-stream	/ h
v_R	Rührgeschwindigkeit	/ min ⁻¹
V	Volumen	/ mL oder L
$V_{m,i}$	molares Volumen der Komponente i	/ m ³ mol ⁻¹
ω_{Ru}	Rutheniumanteil	/ Ma.-%
X	Umsatz	/ %
Y	Ausbeute	/ %

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verwendung von Benzol.	5
Abbildung 2: Produktionsrouten zur Herstellung von ϵ -Caprolactam.....	6
Abbildung 3: Reaktionsnetzwerk der selektiven Hydrierung von Benzol.....	7
Abbildung 4: Die 12 Teilschritte einer heterogen-katalysierten Reaktion in einem 3-Phasen-System.	29
Abbildung 5: Die 3 Gebiete einer heterogen katalysierten Reaktion:	30
Abbildung 6: Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der reziproken Temperatur.	31
Abbildung 7: Untersuchung der Reaktion auf Filmdiffusionslimitierung.	32
Abbildung 8: Untersuchung der Reaktion auf Porendiffusionslimitierung.....	34
Abbildung 9: Verwendete ionische Flüssigkeiten, unterteilt in Kationen und Anionen.	37
Abbildung 10: Schematische Darstellung eines SILP-Katalysators.....	38
Abbildung 11: Liganden und ionische Flüssigkeiten des SILP-Systems.....	39
Abbildung 12: Schematische Darstellung des SCILL-Systems.....	40
Abbildung 13: Selektivhydrierung von Citral zu Citronellal.....	41
Abbildung 14: Zielstellung der Arbeit.....	42
Abbildung 15: Fließbild des verwendeten Batchautoklaven.....	49
Abbildung 16: Beispielchromatogramm der Hydrierung von Benzol.....	50
Abbildung 17: Variation des Flüssigphasenverhältnisses $V(\text{BEN})/V(\text{H}_2\text{O})$	54
Abbildung 18: Variation der Menge des Additivs.....	55
Abbildung 19: Einfluss der Reduktionstemperatur und der Additivmenge.....	56
Abbildung 20: Vergleich der Katalysatoren mit unterschiedlichem Rutheniumanteil.	57
Abbildung 21: TPR-Diagramm der $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren.....	57
Abbildung 22: $\text{N}1\text{s}$ -Spektrum von $2,3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	59
Abbildung 23: $\text{Ru}3\text{d}$ -Spektrum (in rot) von $2,3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	59
Abbildung 24: Variation des Rutheniumanteils.	61
Abbildung 25: Variation der Reaktionstemperatur.	62
Abbildung 26: Variation des Wasserstoffdrucks.....	63
Abbildung 27: Variation der DCA-basierten Additive.....	65
Abbildung 28: Variation der N-basierten Additive.	66
Abbildung 29: Variation der NaDCA-Menge.....	67
Abbildung 30: Variation des Rutheniumanteils.	67
Abbildung 31: Vergleich der Additive NaDCA und $[\text{B3MPyr}][\text{DCA}]$	68
Abbildung 32: Variation der Katalysator- und NaDCA-Menge.....	69
Abbildung 33: Vergleich der Ausbeuten in der Variation der Katalysator- und NaDCA-Menge.	70
Abbildung 34: ZnCl_2 als Additiv.	71
Abbildung 35: Zink als Zweitmetall.....	72
Abbildung 36: $\text{N}1\text{s}$ -Spektrum von $1\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$	75
Abbildung 37: Recyclingversuch I.	76
Abbildung 38: Recyclingversuch II.....	77
Abbildung 39: Recyclingversuch III.....	78
Abbildung 40: Recyclingversuch IV.....	79
Abbildung 41: Variation der Korngröße des Katalysators ohne NaDCA.....	80
Abbildung 42: Variation der Korngröße des Katalysators mit NaDCA.	81
Abbildung 43: Überprüfung auf Filmdiffusionslimitierung.....	82
Abbildung 44: Variation der Rührgeschwindigkeit v_r	82
Abbildung 45: Ca-Zahlen der Reaktanden in Abhängigkeit der Reaktionszeit.....	83
Abbildung 46: Variation der Reaktionstemperatur.	85
Abbildung 47: Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie.....	86
Abbildung 48: Variation des Wasserstoffdrucks.....	87
Abbildung 49: Variation Benzolkonzentration.....	88
Abbildung 50: Reaktionsschema der Hydrierung von Benzol.....	88

Abbildung 51: Vergleich der experimentellen und modellierten Werte für verschiedene Wasserstoffpartialdrücke.	90
Abbildung 52: Variation der Reaktionstemperatur.	91
Abbildung 53: Variation der Katalysatormenge ohne und mit NaDCA.	92
Abbildung 54: Variation des molaren La/Zn-Verhältnisses mit 4 mg NaDCA.	92
Abbildung 55: Variation des molaren La/Zn-Verhältnisses mit 10 mg NaDCA.	93
Abbildung 56: Variation des Wasserstoffdrucks.	94
Abbildung 57: XRD-Diagramme für die Katalysatoren 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO.	95
Abbildung 58: Versuche mit dem Katalysator nach Sun et al. ⁴⁹	96
Abbildung 59: Vergleich der Ausbeuten an Cyclohexen der Katalysatorsysteme.	97
Abbildung 60: Korngrößenverteilung des Katalysators 1Ru/La ₂ O ₃	108
Abbildung 61: Berechnete Residuen der verwendeten Ansätze A - M.	110
Abbildung 62: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Wasserstoffs.	110
Abbildung 63: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Benzols.	111

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Darstellung der RZA sowie der BEN/Ru- und BEN/Add.-Verhältnisse der Katalysatorsysteme der Literatur.	28
Tabelle 2: Präparierte Katalysatoren durch <i>Incipient-wetness</i> -Imprägnierung.	44
Tabelle 3: Präparierte Katalysatoren nach Mitsui und Fukuoka.	45
Tabelle 4: Präparierte Katalysatoren nach Hu und Chen.	46
Tabelle 5: Retentionszeiten und Kalibrierfaktoren der Substanzen.	51
Tabelle 6: Vergleich der ionischen Flüssigkeiten als Additiv.	53
Tabelle 7: Bestimmung der Dispersität und der Rutheniumpartikelgröße der Ru/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren.	58
Tabelle 8: Vergleich der Katalysatoren mit Zinkchlorid und NaDCA.	71
Tabelle 9: Hydrierung von Cyclohexen.	73
Tabelle 10: Vergleich der unterschiedlichen Katalysatorsysteme.	97
Tabelle 11: Vergleich der Katalysatorsysteme mit denen der Literatur.	100
Tabelle 12: Darstellung der Katalysatoren und der Reaktionsbedingungen der Systeme der Literatur.	105
Tabelle 13: Verwendete Chemikalien bei der Katalysatorpräparation.	106
Tabelle 14: Verwendete Chemikalien in den Hydrierexperimenten.	106
Tabelle 15: Verwendete Additive in den Hydrierexperimenten.	107
Tabelle 16: Benötigte Werte zur Berechnung der Ca-Zahl I.	108
Tabelle 17: Benötigte Werte zur Berechnung der Ca-Zahl II.	108
Tabelle 18: Versuch BH055.	112
Tabelle 19: Versuch BH056.	112
Tabelle 20: Versuch BH057.	112
Tabelle 21: Versuch BH058.	113
Tabelle 22: Versuch BH060.	113
Tabelle 23: Versuch BH061.	113
Tabelle 24: Versuch BH062.	113
Tabelle 25: Versuch BH064.	114
Tabelle 26: Versuch BH067.	114
Tabelle 27: Versuch BH068.	114
Tabelle 28: Versuch BH069.	114
Tabelle 29: Versuch BH070.	115
Tabelle 30: Versuch BH073.	115
Tabelle 31: Versuch BH076.	115
Tabelle 32: Versuch BH077.	115
Tabelle 33: Versuch BH080.	116

Tabelle 34: Versuch BH084.....	116
Tabelle 35: Versuch BH085.....	116
Tabelle 36: Versuch BH086.....	117
Tabelle 37: Versuch BH090.....	117
Tabelle 38: Versuch BH091.....	117
Tabelle 39: Versuch BH108.....	117
Tabelle 40: Versuch BH118.....	118
Tabelle 41: Versuch BH119.....	118
Tabelle 42: Versuch BH120.....	118
Tabelle 43: Versuch BH122.....	119
Tabelle 44: Versuch BH123.....	119
Tabelle 45: Versuch BH124.....	119
Tabelle 46: Versuch BH126.....	120
Tabelle 47: Versuch BH128.....	120
Tabelle 48: Versuch BH141.....	120
Tabelle 49: Versuch BH144.....	121
Tabelle 50: Versuch BH148.....	121
Tabelle 51: Versuch BH149.....	121
Tabelle 52: Versuch BH150.....	122
Tabelle 53: Versuch BH151.....	122
Tabelle 54: Versuch BH157.....	122
Tabelle 55: Versuch BH160.....	123
Tabelle 56: Versuch BH161.....	123
Tabelle 57: Versuch BH162.....	123
Tabelle 58: Versuch BH163.....	124
Tabelle 59: Versuch BH164.....	124
Tabelle 60: Versuch BH169.....	124
Tabelle 61: Versuch BH170.....	125
Tabelle 62: Versuch BH171.....	125
Tabelle 63: Versuch BH172.....	125
Tabelle 64: Versuch BH173.....	126
Tabelle 65: Versuch BH175.....	126
Tabelle 66: Versuch BH176.....	126
Tabelle 67: Versuch BH178.....	127
Tabelle 68: Versuch BH179.....	127
Tabelle 69: Versuch BH201.....	127
Tabelle 70: Versuch BH209.....	128
Tabelle 71: Versuch BH213.....	128
Tabelle 72: Versuch BH259.....	128
Tabelle 73: Versuch BH260.....	129
Tabelle 74: Versuch BH261.....	129
Tabelle 75: Versuch BH263.....	129
Tabelle 76: Versuch BH264.....	129
Tabelle 77: Versuch BH269.....	130
Tabelle 78: Versuch BH271.....	130
Tabelle 79: Versuch BH272.....	130
Tabelle 80: Versuch BH310.....	131
Tabelle 81: Versuch BH311.....	131
Tabelle 82: Versuch BH313.....	132
Tabelle 83: Versuch BH314.....	132
Tabelle 84: Versuch BH315.....	132
Tabelle 85: Versuch BH316.....	133
Tabelle 86: Versuch BH317.....	133

Tabelle 87: Versuch BH318.....	133
Tabelle 88: Versuch BH320.....	134
Tabelle 89: Versuch BH321.....	134
Tabelle 90: Versuch BH322.....	134
Tabelle 91: Versuch BH323.....	135
Tabelle 92: Versuch BH324.....	135
Tabelle 93: Versuch BH338.....	135
Tabelle 94: Versuch BH339.....	136
Tabelle 95: Versuch BH340.....	136
Tabelle 96: Versuch BH341.....	136
Tabelle 97: Versuch BH342.....	137
Tabelle 98: Versuch BH344.....	137
Tabelle 99: Versuch BH347.....	137
Tabelle 100: Versuch BH355.....	138
Tabelle 101: Versuch BH361.....	138
Tabelle 102: Versuch BH362.....	138
Tabelle 103: Versuch BH363.....	139
Tabelle 104: Versuch BH365.....	139
Tabelle 105: Versuch BH366.....	139
Tabelle 106: Versuch BH367.....	140
Tabelle 107: Versuch BH368.....	140
Tabelle 108: Versuch BH369.....	140
Tabelle 109: Versuch BH370.....	141
Tabelle 110: Versuch BH371.....	141
Tabelle 111: Versuch BH372.....	141
Tabelle 112: Versuch BH373.....	142
Tabelle 113: Versuch BH374.....	142
Tabelle 114: Versuch BH375.....	142
Tabelle 115: Versuch BH376.....	143
Tabelle 116: Versuch BH378.....	143
Tabelle 117: Versuch BH379.....	143
Tabelle 118: Versuch BH380.....	144
Tabelle 119: Versuch BH385.....	144
Tabelle 120: Versuch BH387.....	144
Tabelle 121: Versuch BH388.....	145
Tabelle 122: Versuch BH389.....	145
Tabelle 123: Versuch BH390.....	146
Tabelle 124: Versuch BH391.....	146
Tabelle 125: Versuch BH394.....	146
Tabelle 126: Versuch BH395.....	147
Tabelle 127: Versuch BH399.....	147
Tabelle 128: Versuch BH400.....	147
Tabelle 129: Versuch BH401.....	148
Tabelle 130: Versuch BH402.....	148
Tabelle 131: Versuch BH403.....	148
Tabelle 132: Versuch BH404.....	148
Tabelle 133: Versuch BH405.....	149
Tabelle 134: Versuch BH407.....	149
Tabelle 135: Versuch BH408.....	149
Tabelle 136: Versuch BH409.....	150
Tabelle 137: Versuch BH410.....	150
Tabelle 138: Versuch BH411.....	150
Tabelle 139: Versuch BH412.....	150

Tabelle 140: Versuch BH413.....	151
Tabelle 141: Versuch BH414.....	151
Tabelle 142: Versuch BH415.....	151
Tabelle 143: Versuch BH419.....	152
Tabelle 144: Versuch BH420.....	152
Tabelle 145: Versuch BH421.....	152
Tabelle 146: Versuch BH422.....	153
Tabelle 147: Versuch BH425.....	153
Tabelle 148: Versuch BH426.....	153
Tabelle 149: Versuch BH427.....	154

Lebenslauf

Personalien

Name	Frederick Luis Schwab
Adresse	Taunusstraße 51, 64289 Darmstadt
Geburtsdatum	31. Mai 1982
Geburtsort	Friedberg
Familienstand	ledig

Akademischer Werdegang

Seit August 2009	Promotion im Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. P. Claus, TU Darmstadt. Titel: <i>Eine grüne Route der selektiven Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen</i>
November 2008 bis Mai 2009	Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. P. Claus, TU Darmstadt. Titel: <i>Hydrogenolyse von Glycerol an Kupferkatalysatoren</i>
Oktober 2002 bis Mai 2009	Studium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt, Abschluss: Dipl.-Ing.

Schulausbildung

August 1992 bis Juni 2001	Abitur an der Einhard-Schule-Seligenstadt, Seligenstadt.
September 1988 bis Juni 1992	Grundschule, Johannes-Gutenberg-Schule, Hainburg.

Darmstadt, den 27. Mai 2014

Frederick Schwab

Frederick Schwab
Taunusstraße 51
64289 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ausgeführt habe.

Darmstadt, den 27. Mai 2014

Frederick Schwab

Frederick Schwab
Taunusstraße 51
64289 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 27. Mai 2014

Frederick Schwab